

|             |  |
|-------------|--|
| 氏 名         | Kim Jong Il<br>金 鍾 一                                   |
| 授 与 学 位     | 工 学 博 士  |
| 学位授与年月日     | 平成元年 3 月 24 日  |
| 学位授与の根拠法規   | 学位規則第 5 条第 1 項   |
| 研究科, 専攻の名称  | 東北大学大学院工学研究科<br>(博士課程) 金属工学専攻                          |
| 学 位 論 文 題 目 | アンチモンの熱力学的挙動に関する研究                                     |
| 指 導 教 官     | 東北大学教授 阿座上竹四   |
| 論 文 審 査 委 員 | 東北大学教授 阿座上竹四 東北大学教授 矢澤 彬<br>東北大学教授 萬谷 志郎 東北大学助教授 中澤 重厚 |

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 言

金属の製錬における重要な課題としては実際の製錬現象の解析, 装置の最適操作および自動化, 新しいプロセスの開発などが挙げられる。しかしこれらの問題を達成して行くには解決すべき様々な要因が複雑に入り組み簡単には結論が得られ難いであろうとは容易に考えられる。この複雑な要因の一つとも言える製錬工程において原料となる鉱石は今後貧鉱あるいは多様な有価金属と不純物元素を含有した複雑鉱を取り扱う機会が多くなると予測される。とくに非鉄金属の原料鉱石としてはその大部分を占めているのは硫化鉱であり, この種の硫化鉱では砒素, アンチモン, ビスマスなどの割合が益々増えると思われる。

非鉄金属の製錬にこのような硫化鉱を用いる場合溶錬工程において主金属はスラグやドロス, ダストなどの製錬中間産物と分離されるが, 製錬中間産物には貴金属や銅, 鉛などの有価金属の他に砒素およびアンチモンなどいわゆる有害不純物が濃縮含有される。とくに銅溶錬において最も操業の問題となるのは砒素, アンチモン, ビスマスなどVB族元素の挙動であり, 中でもアンチモンは最も対策をたて難い不純物元素として問題点が残されている。その上アンチモンはスパイスの基本元素の1つであるにもかかわらずスパイスに関する状態図や活量など熱力学的性質についてはこれまで報告されているものが非常に少なかった。本研究ではアンチモンとの間にスパイスを作り易いとされておりながら報告されていない鉄, コバルトおよびニッケルなどとアンチモンの溶融2元系合金および銅-アンチモン2元系にニッケル, スズ, 鉛を加えた溶融3元系合金について活量測定

を行い、スパイスの生成傾向および熱力学的諸性質を明らかにした。

## 第2章 アンチモン蒸気の熱力学的特性

### (I) 蒸気圧測定方法の選定

凝縮相と平衡する蒸気圧を測定する場合、試料の特徴に応じた最も相応しい測定方法を選ぶ必要がある。本研究を実施するための測定方法を選ぶに当たっては次の条件を考慮した。

(1) 測定対象：何種類かの多原子分子蒸気種をもつアンチモンのような元素を対象とし、またアンチモンの各蒸気分子種と近似の蒸気圧を持つ他の成分蒸気からなるような多成分の場合でも一回の測定で各成分の蒸気圧を求め得る方法。

(2) 測定範囲：純粋なアンチモンは比較的蒸気圧に高いが、合金になってアンチモンの蒸気圧が非常に低くなった場合でも適用できる方法。

(3) 測定温度：種々の非鉄製錬温度として用いられている700～1200℃程度の温度範囲で十分応用できる方法。

以上の諸条件を勘案して数多くの蒸気圧測定方法から、流動法が最も相応しいと考え、実験方法として採用した。

### (II) アンチモン蒸気種間の平衡定数

本研究で用いた流動法は純アンチモンおよびアンチモン合金系に対して測定から直接得られるのはすべて単原子分子から成ると仮定した、いわゆる見掛けの蒸気圧であり、この見掛けの蒸気圧から各々のアンチモン蒸気分子種の分圧を求めることになる。この場合計算には各々のアンチモン蒸気分子種の分圧を求めることになる。この場合計算には各々のアンチモン蒸気分子種間の平衡定数が必要である。しかしアンチモンの凝縮相から気相への揮発に伴って生成する蒸気種に関して多くの報告はあるが、それらの結果は必ずしも一致はせず、相違点が見られる。

そこで本研究では蒸気種としては単原子分子 ( $S_b$ )、2原子分子 ( $S_{b_2}$ ) および4原子分子 ( $S_{b_4}$ ) を考え、様々な研究者の解離熱および蒸発熱を検討し、 $S_b$ 、 $S_{b_2}$ 、 $S_{b_4}$ の分子種間の解離、会合定数としてどの値を用いるべきかを吟味した。種々検討の結果、Hultgrenらの集録値を用いることとした。

Hultgrenらによるアンチモン蒸気分子種間の平衡定数

$K_{1,2}(=P_{S_{b_2}}/P_{S_b}^2)$  と  $K_{1,4}(P_{S_{b_4}}/P_{S_b}^4)$  は次の式により示される。

$$\log K_{1,2} = 15345/T - 0.818 \log T - 2.968 \quad (700 \sim 1300^\circ\text{C})$$

$$\log K_{1,4} = 44151/T - 0.708 \log T - 16.93 \quad (700 \sim 1300^\circ\text{C})$$

### (III) アンチモン蒸気種の方圧

測定から求めたアンチモンの見掛けの蒸気圧は他の報告値と一致し、Hultgrenらの集録値とも一致することから本研究におけるアンチモンの蒸気圧は正しく測定できたと思われる。このアンチモンの見掛けの蒸気圧とHultgrenらによる平衡定数を用いて純アンチモンに関して次に示す結果を得た。

#### (1) アンチモン単原子分子の蒸気圧

$$\log P_{Sb} \text{ (atm)} = -12990/T - 1.123 \log T + 9.312 \text{ (700} \sim 1200^\circ\text{C)}$$

また  $Sb_{(c,p)} \rightleftharpoons Sb_{(g)}$  反応の蒸発熱  $\Delta H^\circ_{V,298} = 63.23 \pm 0.6$  (Kcal/mol) が得られた。

(2) アンチモン 2 原子分子の蒸気圧

$$\log P_{Sb_2} \text{ (atm)} = -10635/T - 3.065 \log T + 15.656 \text{ (700} \sim 1200^\circ\text{C)}$$

また  $Sb_{(c,p)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} Sb_{2(g)}$  反応の蒸発熱  $\Delta H^\circ_{V,298} = 27.63 \pm 0.3$  (Kcal/mol) が得られた。

(3) アンチモン 4 原子分子の蒸気圧

$$\log P_{Sb_4} \text{ (atm)} = -7811/T - 5.203 \log T + 20.317 \text{ (700} \sim 1200^\circ\text{C)}$$

また  $Sb_{(c,p)} \rightleftharpoons \frac{1}{4} Sb_{4(g)}$  反応の蒸発熱  $\Delta H^\circ_{V,298} = 12.34 \pm 0.1$  (Kcal/mol) が得られた。

### 第 3 章 熔融アンチモン 2 元合金の熱力学的性質

非鉄製錬または精製における不純物成分としてのアンチモンの挙動を推察するときに必要な知識として、様々なアンチモン合金系の活量などの熱力学的性質が挙げられる。特にアンチモンは砒素と同様にスパイスの基本成分でもある。そこで本研究ではスパイスに関連してアンチモンの挙動を知るため流動法を用いていままでに報告されていない Fe-Sb, Co-Sb および Ni-Sb 系の各 2 元系および高温で測定されていない Pb-Sb 系合金に対して 1000~1200°C の温度範囲でアンチモンの蒸気圧を測定し、各温度での各熔融 2 元系合金の活量を導出して次のような結果を得た。

(I) Pb-Sb 系合金について

熔融鉛-アンチモン系の活量を 1000~1200°C の温度範囲で測定した。この合金系では鉛とアンチモンの活量が独立かつ同時に得られる。得られた鉛とアンチモンの活量は全組成範囲にわたって Raoult 則から負に偏倚している。しかし約 45at% よりアンチモンの少ない組成では温度の上昇によりアンチモンの活量は増大して Raoult 則に近づくが、45at% よりアンチモンの多い組成では反対に高温の活量値が低下して Raoult 則からますます離れるという特異な現象がみられる。これは他のアンチモン系合金の場合にも見られる現象である。一方鉛の活量は温度の上昇に伴い Raoult 則に近づく合金系の活量の一般的な挙動を示した。

(II) 鉄-アンチモン系合金について

この合金系のアンチモンの活量を 1000~1200°C の温度範囲で測定したが、 $N_{Sb} = 0.3$  以下では合金相と固体鉄の 2 相が共存するため測定範囲としては  $N_{Sb} = 0.3$  以上で行った。アンチモンの活量は 1000°C と 1200°C とともに  $N_{Sb} = 0.7$  以上の組成では Raoult 則から正に偏倚するが、アンチモンがそれ以下の組成では負に偏倚する。アンチモンの活量が負に偏倚する組成範囲では高温ほど Raoult 則から離れてゆく。一方、Gibbs-Duhem 式の関係から計算で得られた鉄の活量は全組成範囲で Raoult 則から負に偏倚し、温度の上昇により Raoult 則から離れるという結果となった。

(III) Co-Sb 系合金について

熔融コバルト-アンチモン 2 元系におけるアンチモンの活量は鉄-アンチモン 2 元系よりも Raoult 則からの偏倚が大きく、1100°C でアンチモン側でわずかに正に偏倚する部分があるが、1200°C の場合は全組成範囲で Raoult 則から負に偏倚する。Gibbs-Duhem の関係式によって導出されたコバルトの活量は全組成範囲にわたって負の偏倚を示した。

#### (IV) Ni-Sb系合金について

溶融ニッケル-アンチモン合金のアンチモンの活量は全組成範囲にわたり Raoult 則から負に偏倚している。鉄-アンチモンとコバルト-アンチモン系に比べて負偏倚がさらに著しい。1200°Cにおける $\gamma_{Sb}^{\circ}$ として $8.3 \times 10^{-3}$ という値が得られ、これより凝縮相と平衡するアンチモンの蒸気圧は非常に小さく、スパイスとして安定して存在することを熱力学的にも裏付けることができた。

#### (V) 遷移金属-アンチモン2元合金系について

溶融Fe-Sb, Co-SbおよびNi-Sb各々の2元合金の1200°Cにおけるアンチモンの活量曲線の並び方は周期表における原子番号の増加に従って、すなわち鉄、コバルト、ニッケルの順に負の偏倚が大きくなる傾向を示した。

### 第4章 溶融アンチモン3元合金の熱力学性質

非鉄製錬、とくに銅溶錬において操業上の問題になる不純物はVB族すなわちAs, Sb, Biであり、その中でもとくにまたアンチモンは対処しにくい元素として問題点が残っている。その上アンチモンはスパイスを作り易い元素であることから、銅-アンチモン系に対してニッケル、スズあるいは鉛を加えた3つの溶融3元系合金について流動法を用いてアンチモンの活量を測定することとした。

#### (I) Cu-Ni-Sb合金について

この溶融3元系のアンチモンの活量を1200°Cで測定した。アンチモンの活量は全体的に滑らかに変化し、測定した全組成範囲で負に偏倚している。とくにアンチモンの等活量線の間隔は $N_{Sb} = 0.3 \sim 0.6$ の組成範囲で狭くなっており、アンチモンの活量がこの組成付近から急激に変化することを示している。またCu-Sb2元系における銅の1部がニッケルに置換されるにしたがってさらに負に偏倚する傾向が強まることが見られ、Cu-Sb系スパイスにニッケルが加わるとアンチモンはスパイスとしてさらに安定となることがわかった。

#### (II) Cu-Sn-Sb合金について

この溶融3元系のアンチモンの活量を1100°Cと1200°Cで測定した。この3元系のアンチモンの活量は $N_{Sb} = 0.8$ 以上の含有率が高い組成では各々の2元系の活量の負の偏倚から正の偏倚になるが、 $N_{Sb} = 0.8$ 以下の組成ではアンチモンの活量はアンチモン組成の減少にともない正の偏倚から負の偏倚に変化した。また1100°Cと1200°Cにおけるアンチモンの等活量線が変化の様子はアンチモン組成の減少に伴い同様に変化しているが、 $N_{Sb} = 0.4$ 以下では活量の温度による変化は非常に小さく、とくに $N_{Sb} = 0.3$ 組成付近以下ではアンチモンの等活量線はほぼ一本の線のようになり、温度依存性はみられない状態となった。

#### (III) Cu-Pb-Sb合金について

この溶融3元系の活量を1200°Cで測定した。この合金系の場合は鉛およびアンチモンの活量が独立かつ同時に求められる。この合金系におけるアンチモンの活量は各々の2元系の負の偏倚がさらに負の偏倚を強める傾向を示している。独立に得られた鉛の活量は $N_{Pb} = 0.2$ 以下の負の偏倚から鉛の濃度の増加に伴い大きく正の偏倚に変化した。

(IV) Cu-Sb-i系における相互作用係数

Cu-Sb系スパイスの銅が富む希薄な部分すなわちほぼ溶銅とみなせるような組成について第3元素ニッケル、スズの影響を検討し、相互作用係数を求め次のような値を得た。

$$\varepsilon_{Sb}^{Sb} = 10.7 \quad \varepsilon_{Sb}^{Ni} = -1 \quad \varepsilon_{Sb}^{Sn} = 5$$

すなわち、ニッケルの存在は熔融スパイス中のアンチモンの活量を低下させ、スズは逆に上昇させる。アンチモン、ニッケル、スズを含むスパイスのアンチモンの活量係数は次式で示される。

$$\log \gamma_{Sb} = -4.34 + 10.7 N_{Sb} - N_{Ni} + 5 N_{Sn}$$

## 第5章 理想会合溶液モデル

従来より溶融合金系の性質を表すために、理想溶液は別として、代表的な実用モデルとしては正則溶液があり、この他準正則溶液、quasi chemical 近似の正則溶液、無熱溶液あるいは会合溶液モデルなどを用いて測定結果の説明が試みられているが、この基本は混合における混合熱 $\Delta H$ と混合エントロピー $\Delta S$ の挙動にある。

これらのモデルの中で会合溶液モデルでは、溶融合金中の成分元素の一部が無秩序混合とは異なる異種原子同士が互いに結合して分子状の会合体（クラスター）を形成していると仮定し、溶融合金の活量の大きな負の偏倚や混合熱のピークの異常な濃度依存性など熱力学的性質を説明しようとする。この会合溶液モデルを本研究で活量を求めたPb-Sb二元系および既に報告されているCu-Sb二元系に適用し、アンチモンの活量の異常性の説明に適用して見ることとした。

### (I) 2元合金の理想会合溶液モデルの適用

まず、理想会合モデルの概念に基づき2成分系合金の活量を求めるために次のような式を作った。

$$\sum_i N_{A_i} + \sum_j N_{B_j} + \sum_p \sum_q K_{pq} N_{A_i}^p N_{B_j}^q = 1$$

$$X_B = \frac{\sum_j N_{B_j} + \sum_p \sum_q q K_{pq} N_{A_i}^p N_{B_j}^q}{\sum_i N_{A_i} + \sum_j N_{B_j} + \sum_p \sum_q (p+q) N_{A_i}^p N_{B_j}^q}$$

上の式は $N_A$ と $N_B$ に関する非線形連立方程式であり、会合体生成反応に関する平衡定数( $K_{pq}$ )を代入して数値計算により解くことができる。

### (II) M-Sb系への適用について

#### (1) 会合体の選定

測定から得られたPb-Sb系のアンチモンと鉛の活量曲線はほぼ対称的であるので、まずPbSbという形の付加錯体を考えた。次はアンチモンの高温と低温の活量が交差する組成に相当するPb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>を考慮し、この溶融合金はPb, Pb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, PbSb, Sbの4種の構成要素からなると仮定した。

Cu-Sb系は状態図や成分の活量の変化の状況よりCu<sub>3</sub>SbとCuSbという付加錯体を選定

し、溶融合金中にCu, Cu<sub>3</sub>Sb, CuSb, Sbの4種の構成種を考えた。

(2) 付加錯体生成における平衡定数

2つの2元系における成分の活量の負の偏倚の程度、および混合熱の最低値等を考慮し、下のよ  
うなK<sub>p,q</sub>の値を与えた。

Pb-Sb系

$$1000^{\circ}\text{C} \quad K_{\text{Pb}_3\text{Sb}_2} = 3 \quad K_{\text{PbSb}} = 0.95$$

$$1200^{\circ}\text{C} \quad K_{\text{Pb}_3\text{Sb}_2} = 0.1 \quad K_{\text{PbSb}} = 0.90$$

Cu-Sb系

$$1000^{\circ}\text{C} \quad K_{\text{Cu}_3\text{Sb}} = 40 \quad K_{\text{CuSb}} = 6.2$$

$$1100^{\circ}\text{C} \quad K_{\text{Cu}_3\text{Sb}} = 55 \quad K_{\text{CuSb}} = 6.3$$

$$1200^{\circ}\text{C} \quad K_{\text{Cu}_3\text{Sb}} = 70 \quad K_{\text{CuSb}} = 6.4$$

以上の仮定に基づいて計算されたアンチモンの活量曲線は実測値ときわめてよく一致し、高温と  
低温の活量が交差する傾向が見られ、その組成もよく一致している。

## 第6章 結 論

本研究で得られた成果を要約し、本研究の意義を明らかにした。

## 審査結果の要旨

Sbは、硫化鉍から製錬される非鉄金属の1つであると同時に、銅溶錬において操業上最も問題となる微量共存元素でもある。したがって各種融体中における熱力学的挙動は、製錬の基礎知識としてきわめて重要であるにもかかわらず、その複雑な性質のために十分明らかにされていない現状である。本論文は、多原子分子蒸気種をもつSbの蒸気圧を流動法を用いて直接測定する方法を確立し、この方法を通じて純SbやSbを含む熔融2元、3元合金におけるSbの熱力学的挙動を明らかにしたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、Sbの蒸気圧測定法として流動法を選定した経緯と、本研究で製作した測定装置の特徴について述べている。次に、この装置を用いて純Sbの蒸気圧を測定し、従来の報告値と比較して精度の高い測定が可能であることを確かめるとともに、Sb、Sb<sub>2</sub>、Sb<sub>4</sub>などの蒸気種間の平衡定数の妥当な値を従来の報告値と比較検討して選定し、これらの分圧を算出して活量導出に供している。

第3章では、4つの熔融2元系についてSbの熱力学的挙動を明らかにしている。まず、Sbとの間でスパイス相を作りやすいFe、Co、NiとSbとの各2元系では、成分の活量はこの順に負の偏倚が増大することを見出した。また、Pb-Sb 2元系では、双方の活量を独立かつ同時に測定し、互いにGibbs-Duhem式の関係を満たすことから、本研究の測定方法の妥当性を確かめた。さらに、これらの合金系の特定範囲では、高温ほど活量が理想状態から遠ざかるという異常性が存在することを明らかにしている。

第4章では、Cu-Sb系に、それぞれNi、Sn、Pbなどを加えた3つの3元合金についてSbの活量を測定し、それぞれ全組成範囲にわたる熱力学的特性を明らかにするとともに、溶銅中のSbの挙動におよぼす第3元素の影響を、相互作用係数を求めて定量的に表示している。

第5章では、Sbの異常挙動の中でも未解明の、活量の温度依存性の逆転について、Pb-SbおよびCu-Sbの2つの2元系をとりあげ、理想会合溶液モデルを適用して説明することを試み、融体中に会合体の存在を仮定することで、実測された活量の挙動を定量的に表示することに成功した。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、製錬融体中におけるSbの挙動の基礎として重要であるにもかかわらず従来報告のなかったいくつかの合金系を選んで、Sbの複雑な熱力学的挙動を直接測定によって明らかにし、各種の熱力学数値を決定したもので、その成果は金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。