

**白金族金属間化合物の
液体金属抽出特性に関する研究**

1995年3月

京都大学工学部エネルギー応用工学科

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

白金族金属間化合物の液体金属抽出特性に関する研究

岩瀬正則*

要 旨

高レベル放射性廃棄物から白金族元素を回収する方法として乾式法は種々の利点を有している。特に使用済燃料の再処理溶解工程において生じる不溶解残渣から白金族元素を回収しようとする場合、湿式法によるのは困難であり、二次廃棄物低減化の面からも少量の高温融体を用いて処理を行うのが合理的である。

本研究では不溶解残渣から液体金属抽出法により白金族元素を回収する方法について、抽出金属として錫を用いた基礎的検討として、

- (1) Snを用いた液体金属抽出に関する冶金学的検討
- (2) Sn中へのMoの溶解度の測定
- (3) Sn-Ru合金の活量測定

を実施した。それぞれの方法は次のとおりである。

- (1) 文献調査を主体とする検討
- (2) 高純度アルミナるつぼ中に高純度錫を溶解し、Mo製の棒を沈め、金属Snからサンプルを採取し、化学分析により溶解度を決定。
- (3) Sn-Ru合金と $2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 + \text{CaO}$ 混合物とを平衡させ、酸素センサーにより平衡酸素分圧を測定し、 $2\text{CaO}(\text{s}) + \text{Sn}(\text{in alloy}) + \text{O}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ の自由エネルギー変化からSnの活量を求める。

実験による検討で得られた結果は次の2点に要約できる。

- (1) Moの錫中への溶解度は非常に小さく、ほとんど溶解しないと考えてもよい。
- (2) Sn-Ru合金中のSnの活量はラウール則より負に偏位する。

* 京都大学工学部エネルギー応用工学教室

本報告書は京都大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 060D0126

目 次

第1編 溶融錫を用いた不溶解残渣からの	
白金族元素回収に関する冶金学的検討	1
1. 緒言	2
2. 不溶解残渣の組成	2
3. 白金族元素の抽出用金属 X への移行反応	3
4. 酸素との親和力が非常に強い元素の反応とガラスが具備すべき性質	4
5. 抽出時の酸素分圧	6
6. Mo の反応	6
7. Sn 中へ添加する第三元素	7
8. まとめ	8
第2編 溶融錫を用いた不溶解残渣からの白金族	
元素回収に関する熱力学データ資料編	9
1. 緒言	10
2. Pd-Rh-Ru合金の状態図と熱力学的性質	10
3. 鉛抽出法と灰吹法による金・銀の精錬	12
4. 鉛以外の抽出剤の検討	14
第3編 Sn中のMoの溶解度の検討	25
第4編 Sn-Ru合金の熱力学的性質	30
1. 緒言	31
2. 実験方法	33
3. 結果及び考察	36

第1編

溶融錫を用いた不溶解残渣からの 白金族元素回収に関する冶金学的検討

第1編

溶融錫を用いた不溶解残渣からの白金族元素回収に関する冶金熱力学的検討

1. 緒言

ここでは、まず不溶解残渣から乾式法で白金族を回収するプロセスについて検討し、同プロセスの最適条件を探索する。

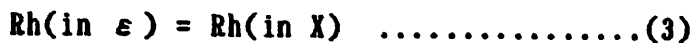
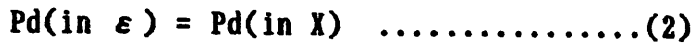
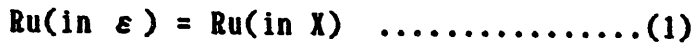
2. 不溶解残渣の組成

不溶解残渣の組成は次表に示すように、酸素との親和力の弱い白金族元素、Cr、Smなどのように酸素との親和力の強い元素、および、Moのように酸素との親和力が中間的なものの3つに分類出来る。

白金族		酸素との親和力が非常に強い元素	
酸素との親和力が弱い	中間的		
Ru 30 %	Mo 23 %	Cr 0.34 %	
Pd 8.7 %		Sm 0.26 %	
Rh 7.8 %		Pu 10 %	
		U 2.3 %	
		Tc 12 %	
		その他 5.6 %	

3. 白金族元素の抽出用金属Xへの移行反応

白金族を抽出法で回収する時、白金族元素の抽出用金属Xへの移行反応は以下のように書ける。



ここで、白金族以外の元素（Moを除く）は、酸化されやすいので、金属X中へ溶解することはないと考えられる。また、以下に留意する必要がある。

● (1)-(3)式の反応のDriving forceは相対部分モル自由エネルギーの差だけである。つまり、金属X中における白金族元素の活量が低いほど反応は右へ進行し、白金族元素が回収されやすくなる。

● Pbと白金族元素間の親和力、Snと白金族元素の親和力を状態図から推定すると以下のようなのである。（ ）は状態図がないことを示す。

(Note; Pd-Rh系状態図は典型的な理想溶体であることを示している。)

	Ru	Rh	Pd	Mo	Tc
Pb	(X)	(O)	O	(X)	?
Sn		(⊙)	⊙	(X)	?

● PbよりもSnのほうが、白金族元素を吸収しやすい

4. 『酸素との親和力が非常に強い元素』の反応とガラスが具備すべき性質

以下、『酸素との親和力が非常に強い元素』を『アクチニウム系元素』と総称する。まず『アクチニウム系元素』の反応とガラスが具備すべき性質について考えると以下のようなものである。

- 『アクチニウム系元素』は、酸素との親和力が強く、残渣を乾燥させた段階ですでに酸化物として存在していると考えられる。故に、『アクチニウム系元素』は金属X中へは抽出されず、すべてガラス中へ移行するものと考えられる。
- 『アクチニウム系元素』の酸化物は、ガラス化学に言う3分類（塩基性、両性、酸性）で分類すれば、すべて両性酸化物である。
- 両性酸化物のガラス中への吸収反応は、ガラス自身が塩基性であるか酸性であるかのよって異なる。『アクチニウム系元素』の酸化物をMOと表すと、（以下、Mは2価と仮定しているが、3価あるいは4価でも同様の式が書ける）

塩基性ガラス中への溶解は、



と書ける。（MOがガラス中へ溶解することによって、ガラス中の酸素イオンを消費する）

いっぽう、酸性ガラス中への溶解は



と書ける。（MOがガラス中へ溶解することによって、ガラス中へ酸素イオンを供給する）

- (4)式の反応を右へ進行させるには、ガラス中の酸素イオンの活量を上げればよい。つまり、ガラスの塩基性を上げればよい。
- 逆に(5)式の反応を右へ進行させるには、ガラス中の酸素イオンの活量を下げればよい。つまりガラスの酸性を上げればよい。
- つまり、両性酸化物をガラス中へ吸収させようとする、ガラス自身が両性になっているのは、最も望ましくない。言換えると、ガラスを超塩基性にするか、あるいは、超酸性にすることが、必要である。
- ところがガラスの酸性を上げると、ガラスの粘度が上昇し、メタルとガラスが機械的に分離されにくくなる。ほう砂 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)は、代表的な酸性ガラスで、(もっともガラスで酸性でないものはほとんどないが...)、その粘度は非常に高い。故に、ほう砂 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)を使うと、メタル/ガラスが機械的に分離されない。実際コールド試験で、そういう結果が得られている。
- 故に、ほう砂 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)よりも塩基性の強いガラスを使用すべきである。
- Na_2O - B_2O_3 系状態図を見れば、この系は、 Na_2O 濃度を上昇させても低温で均一融体を生成することがわかる。故に、ほう砂 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)ではなく、 Na_2O - B_2O_3 系で $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ モル比 = 2 / 1 程度の融体を使用すべきである。この融体の粘度はほう砂 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)の約1/100である。

5. 抽出時の酸素分圧

鉄鋼製錬におけるメタル／スラグ界面の酸素分圧は通常、Fe/FeO平衡によって決定される。例えば、転炉製鋼では、溶鋼浴へ酸素ジェットを吹きつけるが、メタル／スラグ界面の酸素分圧は、Fe/FeO平衡で決定される。(少なくとも、酸素吹錬が終了し、メタルを十分に攪拌すれば、酸素分圧はFe/FeO平衡で決定される。実際、Fe/FeO平衡酸素分圧から、メタル中の燐等の濃度を迅速推定することが行なわれている)

6. Moの反応

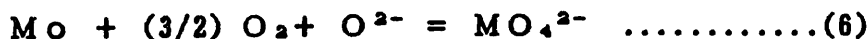
Moとガラス間の反応は以下のように予測される。

- Moの反応は、白金族や「アクチニウム系元素」よりも複雑である。なぜなら、Moが酸化されるか否かは、抽出時の酸素分圧によるからである。
- 金属としてPbを用いた場合には、Pb/PbO平衡酸素分圧はMo/MoO₂平衡酸素分圧よりも十分高いが、これは、反応物、生成物ともに活量1の場合であって、実際には、Pb/(PbO)平衡酸素分圧は、[Mo]/(MoO₂)酸素分圧に近い可能性がある。

()はガラス中の成分 を表す

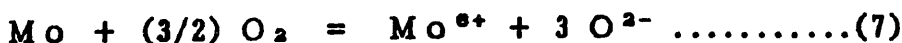
[]はメタル中の成分

- そのため、Moは、平衡論的には、金属中にも、ガラス中にも存在しうる。
- まずガラス中への溶解反応、つまりMoが酸化されてガラス中へ移行する反応は



(塩基性ガラス中への溶解)

または、



(酸性ガラス中への溶解)

と書ける。ここではガラス中のMoは6価としているが、4価としても同様の式が書ける。先に述べたように、ガラスは塩基性ガラスを使うべきであるから、(6)式の反応を右へ進行させることを考える。

このためには、(1)酸素分圧を上げる、(2)酸素イオン活量を上げることが必要であるが、両者ともに、使用する金属 (Sacavernger) とガラスの組合せによって支配される。

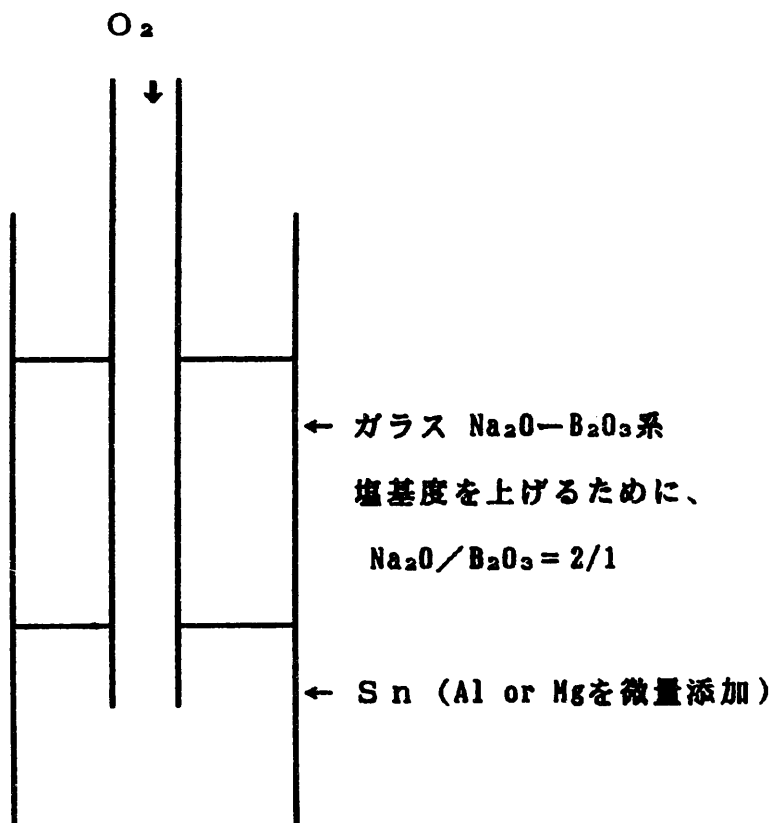
- しかし、ここで『Mo1モルを酸化するには、1.5モルの酸素が必要』であることに留意する必要がある。
- 酸素分圧 (ポテンシャル) が(6)式の反応を右へ進行させるに十分なほど高くとも、Moの1.5倍の酸素が存在しなければ、反応は進行しない。つまり、Moを酸化させるには、系外から酸素を供給することが必要である。
- 酸素を供給するためにも、ガラスの粘度は低くなければならない。

7. Sn中へ添加する第三元素

Al-Pd, Mg-Pd間には強い親和力が働くことは予想される。故に、Al, Mg等をSn中へ少量添加すると、白金族元素の抽出が促進されることが予想される。

8. まとめ

以上をまとめると、Snを用いた白金族元素回収プロセスの概略は以下の模式的に示すようである。



第2編

溶融錫を用いた不溶解残渣からの白金族
元素回収に関する熱力学データ資料編

第 2 編

溶融錫を用いた不溶解残渣からの白金族元素回収に関する熱力学データ資料編

1. 緒言

ここでは熱力学データその他の資料を収集する。

2. Pd-Rh-Ru合金の状態図と熱力学的性質

Pd-Rh-Ru 3 元系合金の状態図は、著者の知る限りでは、報告されていない。そこで、まず Pd-Rh, Rh-Ru, Pd-Ru 各 2 元系合金の状態図について検討する。この検討に使用した状態図集は、以下のとおりである。

- (1) T. B. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto and L. Kacprzak:
Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition; ASM International, 1990
- (2) Journal of Phase Equilibria, Vol.15, No.3, 1994 p.369 (Pd-Rhのみ)

2.1 Pd-Rh合金

この 2 元系合金は Alloy Thermodynamics の分野では「理想溶体」に近い合金として知られており、全率固溶体を形成する。この事は、結晶構造がそれぞれ、Pd (fcc), Rh (fcc) であることから容易にうなづける。状態図を Fig.1 に示す。

2.2 Pd-Ru合金

結晶構造が、Pd (fcc), Rh (hcp) と異なることから、大きな miscibility gap が存在すると予想され、実際、報告された状態図は、Fig.2 のようである。

2.3 Rh-Ru合金

Rh-Pd合金が理想溶体であることを考えると、Rh-Ru合金の状態図は、Pd-Ruに近いものと予想される。報告されている状態図を、Fig.3に示す。Rh中へのRuの固溶限、Ru中へのRhの固溶限は、比較的大きいが、基本的には、Pd-Ru系状態図と同じ形をしている。

2.4 Pd-Rh-Ru 3 元系合金状態図の等温断面図

以上の知見をもとに、1000～1400℃における、3元系等温断面図を予想すると、Fig.4のようである。Pd-Rh edge 側には fccの固溶体が形成されるが、この固溶体中への Ru(hcp)は最大で 30 wt% 程度である。一方、Ru apex側には、hcp 固溶体が形成される。

なお、以前報告した研究計画書内では、Pd-Ru合金内にβ相が存在するとしていたが、その後の報告により、β相は、Pd-Ru合金、Rh-Ru合金内いずれにも存在しないことが明らかになった。

2.5 Pd-Rh-Ru 3 元系合金中の活量

Fig.4中の●印は、第21回検討会資料-2（勳燃、明珍氏）から求めた白金族の組成である。この組成では、仮に白金族をすべて溶解して3元系合金を作成したとしても、1000～1400℃程度まで冷却すれば、fcc固溶体と hcp固溶体に2相分離することが予想される。hcp固溶体中のRuの活量は、ラウール則が適用出来ると考えられるので、0.8～1程度であろう。一方、Pd, Rhの活量は、fcc固溶体（理想溶体に近いと考えられる）中の活量を考えればよいから、それぞれ、 $a(\text{Pd}) = 0.8$, $a(\text{Rh}) = 0.2$ 程度であろう。

ただし、以上は、白金族を一旦溶解して、均一な液体合金を作成した後に冷却して固体合金とした場合であって、常温から昇温する途中では、Pd, Rh, Ruともに、活量1の状態が存在すると考えて、大きな間違いはないはずである。

3. 鉛抽出法と灰吹き法による金・銀の製錬

金銀等の製錬には古くから灰吹き法 (cupelation)が使用されている。不溶解残渣からの白金族元素回収法として『鉛抽出法』が検討されるようになったのは、恐らく、金銀→貴金属→白金族というような連想からではないかと思われる。

灰吹き法による金銀の製錬は、2つの過程からなる。

(1) 鉛と金・銀との合金を作る

(2) 合金を中の鉛を酸化してPbO (融点 \sim 880 $^{\circ}$ C)とし、これを、多孔質耐火物るつぽに吸収させ、酸化されない金・銀を金属としてるつぽ上に残す(灰吹き)。

Fig.5にPb-Ag, Fig.6にPb-Au合金の状態図を示す。図からわかるように、金・銀ともに融点が低く、Au(mp=1063 $^{\circ}$ C)、Ag(mp=960 $^{\circ}$ C)、1100 $^{\circ}$ C程度で十分に均一なPb-Ag-Au合金を溶製することが出来る。つまり、灰吹き法による金・銀の製錬では、液体合金を作るにあたって、Pb-Ag間あるいはPb-Au間に働く化学的親和力(活量差)を利用しているわけではない。それぞれの元素の融点以上にまで昇温すれば、それだけで液体合金が出来上がる。

これに対して、液体Pb中へ白金族を抽出して、Pb-Pd-Rh-Ru合金を溶製しようとする場合には、事情は全く異なる。以下これについて状態図から検討する。

3.1 Pb-Pd系

Pb-Pd2元系の状態図をFig.7に示す。

3.2 Pb-Rh系

Pb-Rh系の状態図をFig.8に示す。Rh-Pd系が理想溶体であることから、Pb-Rh系状態図は、Pb-Pd系に類似している。

3.3 Pb-Ru系

Pb-Ru系については、状態図は報告されておらず、『Pb-Ru間には金属間化合物を生じない』との記載がある。

3.4 白金族元素の液体鉛中への溶解

以上から考えると、活量がそれぞれ1の状態が存在していると考えられる白金族元素の鉛中への溶解については、

- (1) Pd, Rhの溶解は、Pb-Pd、Pb-Rh状態図を用いて考察出来る、
- (2) 金属間化合物を生じないことから考えて、Pb-Ru間には化学的親和力はほとんど働かない、つまりRuはPbと合金を作らない、と考えると、大きな間違いはなさそうである。

3.5 Pb中へのPdの溶解

Pdの融点(1541°C)以下の温度における、Pb中へのPdの溶解のDriving forceは、活量差である。この点が、Pb-Ag-Au合金を作る場合とは決定的に異なる。



Pb-Pd系については、Pbの相対部分モル自由エネルギーについてのみ報告があり、これをFig.9に示す。 $\Delta G(1)$ はさほど大きな(負の)値にはなりそうにない。言換えると、Pb中のPdの活量を下げるには、Pbを大量に使用して、Pdの濃度を低くする以外にはなさそうである。

また、Pb中のPd濃度を60~70wt%にしようとするれば、最低限、~1200°C以上に昇温しなければならないが、Pbを用いると、Pbの蒸発が顕著になる恐れがある。Fig.10に各種の元素の蒸気圧を示した。

3.6 Pb-Pd-Rh合金のCupelation

Pb-Pd-Rh合金を1000~1200°Cで酸化した場合、金属中のPb濃度が減少するに従って金属相の融点は上昇する。この点もPb-Ag-Au合金のCupelation(1000~1100°C)とは決定的に異なる。

たとえば、Pb-Pd合金の場合、1200°CでCupelationを行なうとすれば、金属相中のPd濃度が1200°Cにおける液相線濃度（Pd=約55wt%）に達すれば固相が析出するので、以降の酸化反応は、固体合金中のPbの固相内拡散によって律速されると考えられるので、非常に遅いはずである。

4. 鉛以外の抽出剤の検討

鉛以外の抽出剤としての金属を検討する。この金属Xが具備すべき条件は、(1) Pdの融点以下で抽出が可能であるほうがよい。Pdが溶解すると、Ph, Ruが（わずかではあるが）、溶解して合金を作り、それぞれの白金族の活量が（多少ではあるが）低下する。

参考：Pd(mp=1541°C)、Rh(mp=1966°C)、Ru(mp=2250°C)

(2) 白金族が高融点であることから、Xと白金族の間には非常に強い化学的親和力が働くことが必要である。

(3) 1200~1400°C程度まで昇温しても蒸気圧が低いことが望ましい。

このような条件を備えたXを探索する過程については省略し、ここでは、先に結論を述べると、X = Snである。Snの蒸気圧は、Fig.10に示した。

4.1 Pd-Sn系

状態図はFig.11に示した。Pb-Pd系に較べると、Congruent meltする金属間化合物が2つ（Pd₃Sn, Pd₂Sn）存在し、活量の大きな低下を予測させる。実際、この系の部分モル自由エネルギーは、Fig.9に示すようである。

4.2 Rh-Sn系

Rh-Sn系の状態図をFig.12に示す、残念ながら、Schematic diagramしか示されていないが、ここでも、2つの Congruent melting compounds (Rh₂Sn, RhSn₂) が存在する。

4.3 Ru-Sn系

Ru-Sn系の状態図をFig.13に示す。Rh-Sn系の状態図と同様、Schematic Diagramしか示されていない。「RuはSn中へ溶解しない」との記載がある。RuとPd, Rhを分別回収するには好都合である。

4.4 Snによる白金族元素抽出法の利点・欠点

最大の欠点は、灰吹き法が使えないことである。Snの酸化物はSnOとSnO₂が知られているが、SnOは揮発性が比較的高いが、得られたPd-Rh-Sn合金中のSnを酸化し、SnO(g)を生成させるのは容易ではないだろう。何故なら酸素分圧の制御が非常に困難と考えられるからである。実際には、酸化生成物はSnO₂(s)となるだろう。金属錫とSnO₂(s)が共存するときの気相中のSnO(g)の分圧は1300°Cでも0.016 atmでしかない。

ただしSnO₂(s)が固体で存在することから、何等かのフラックスを用いれば、白金族とSnとの分離は容易なはずである。

例；SnO₂-SiO₂系フラックス。

利点は、Sn中の白金族元素の濃度をかなり高く出来ることである。言換えると、白金族元素の抽出に必要なSnの量はPbよりもかなり少ないはずである。従って、Snによる白金族元素抽出の場合には、Snをリサイクルすることを考えず、白金族との合金のまま貯蔵することも可能ではないかと考えられる。

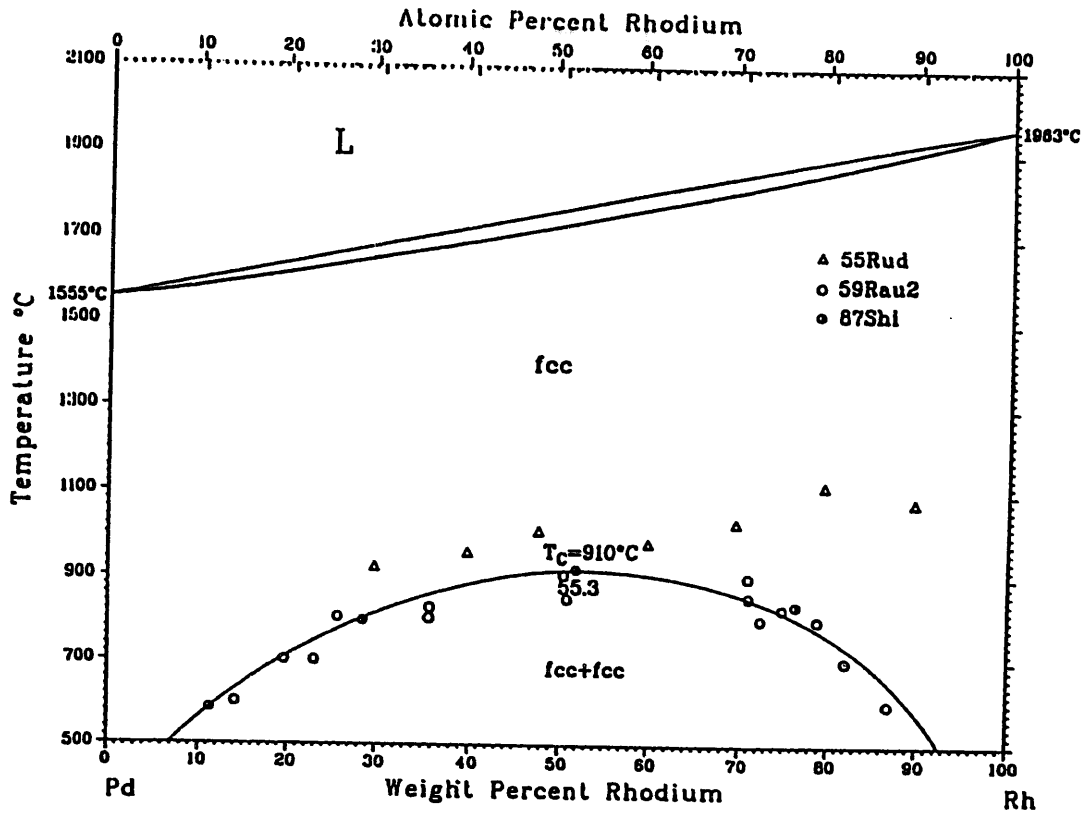


Fig.1 Pd-Rh 系状態図

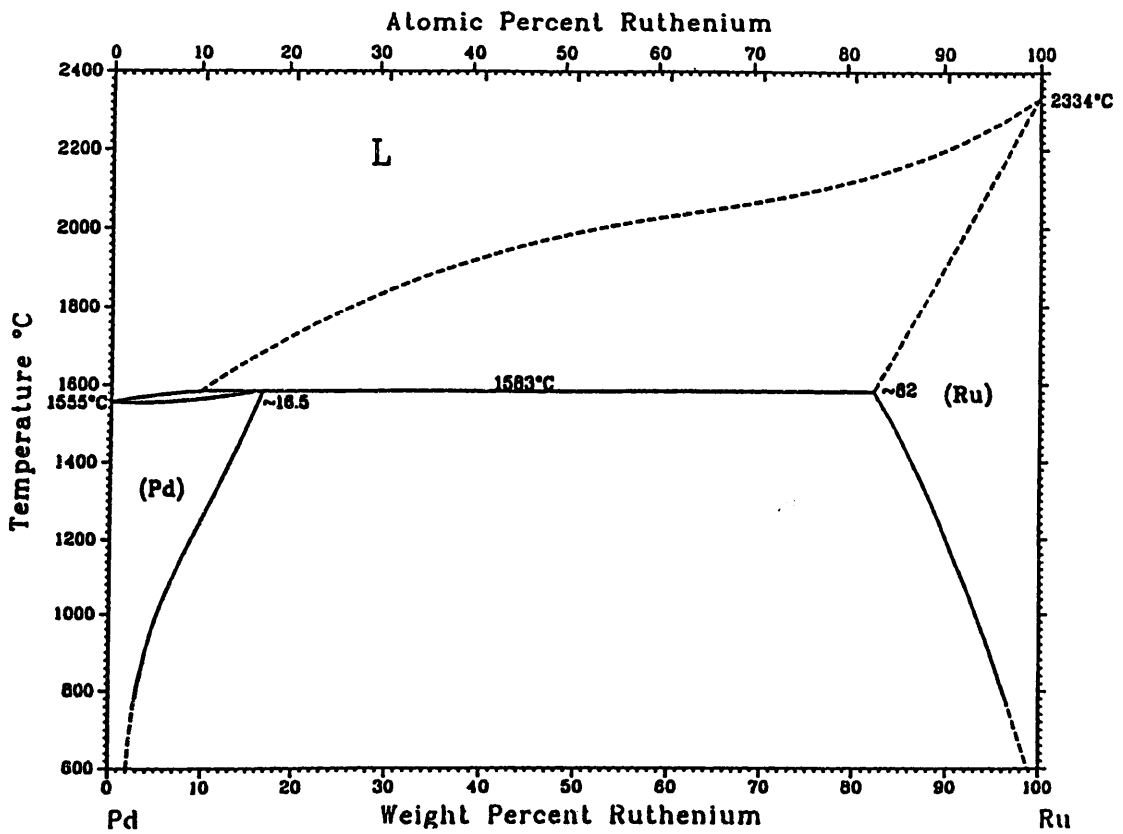


Fig.2 Pd-Ru 系状態図

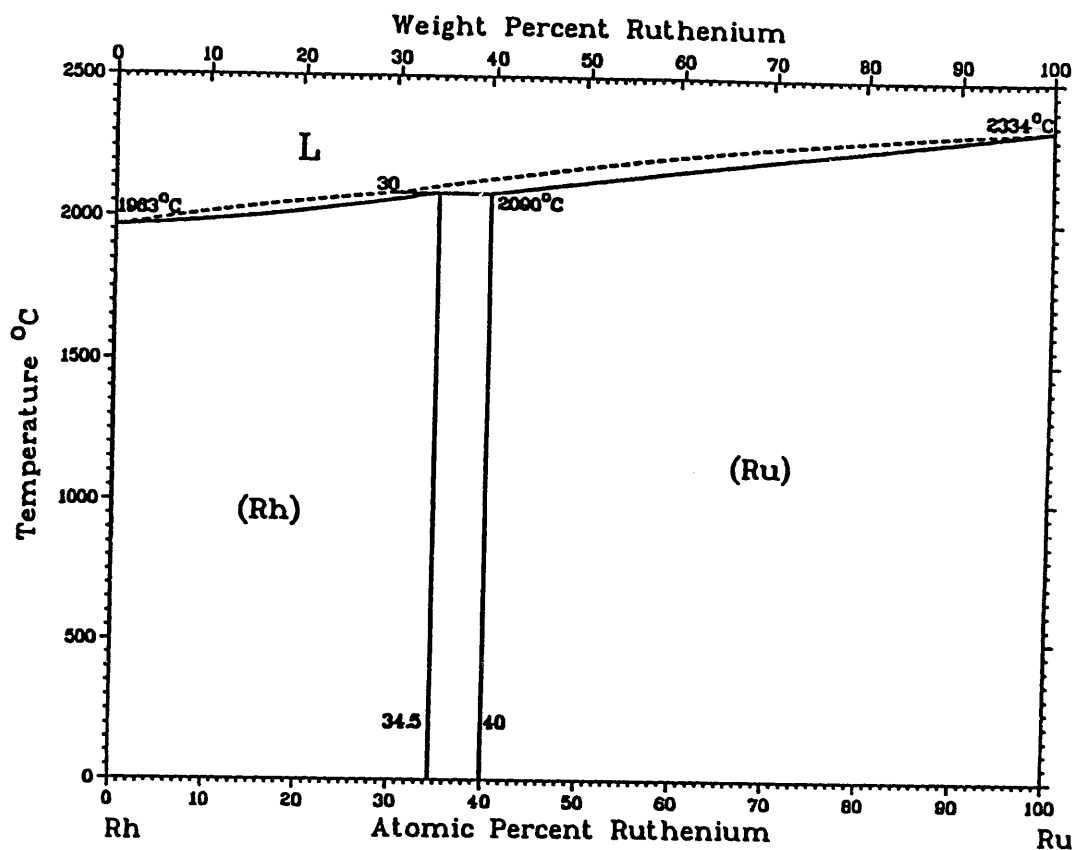


Fig.3 Rh-Ru 系状態図

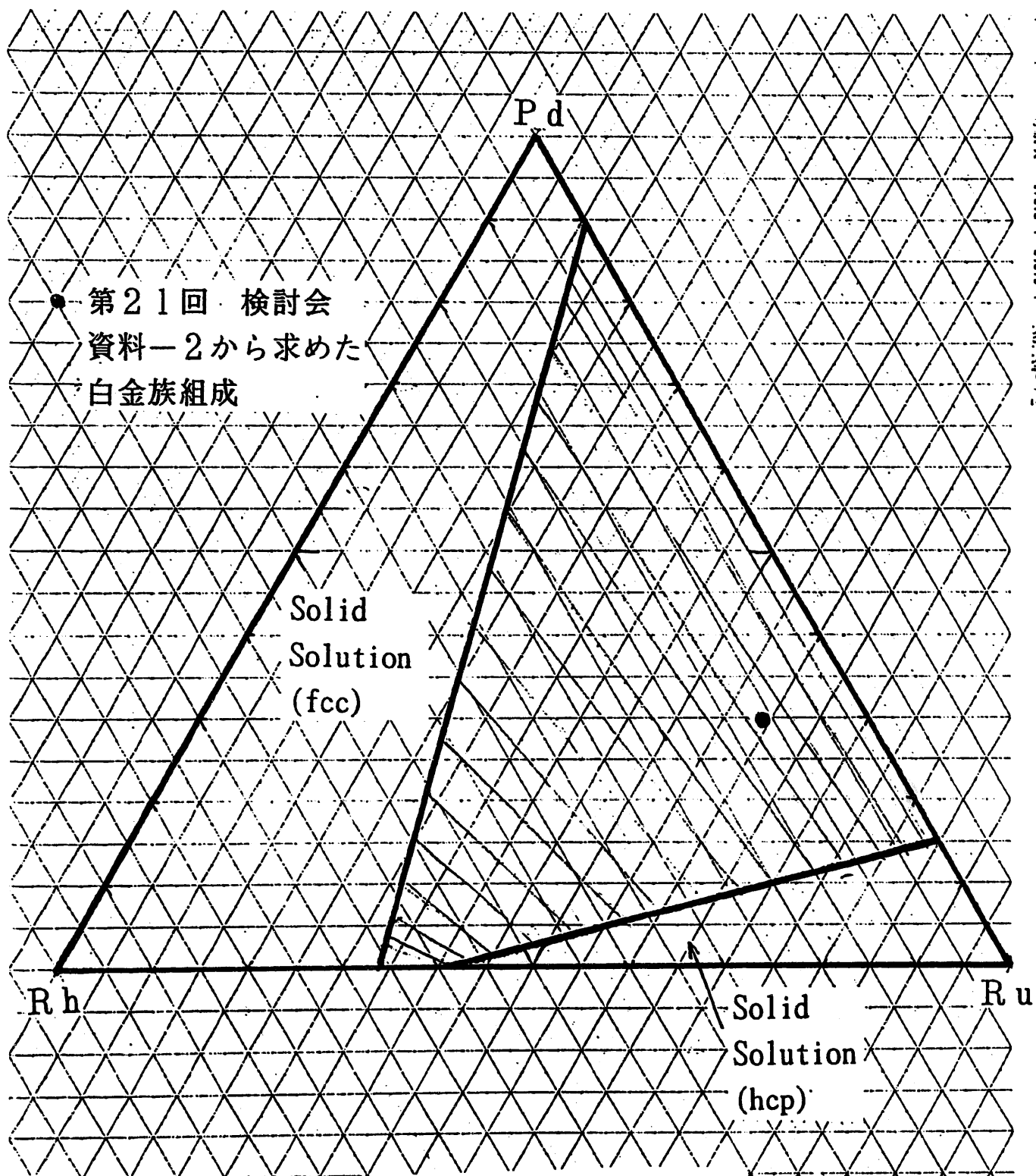


Fig.4 Pd-Rh-Ru 系状態図 (予想図)

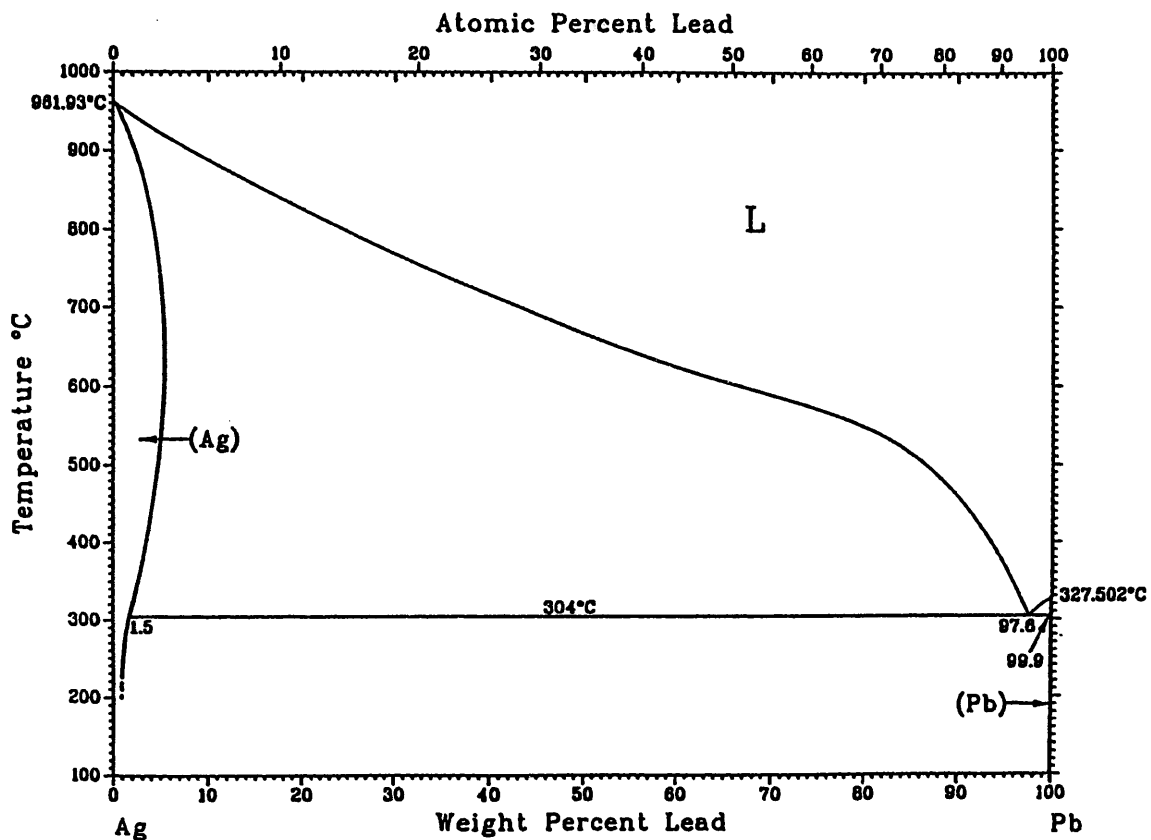


Fig.5 Ag-Pb 系状態図

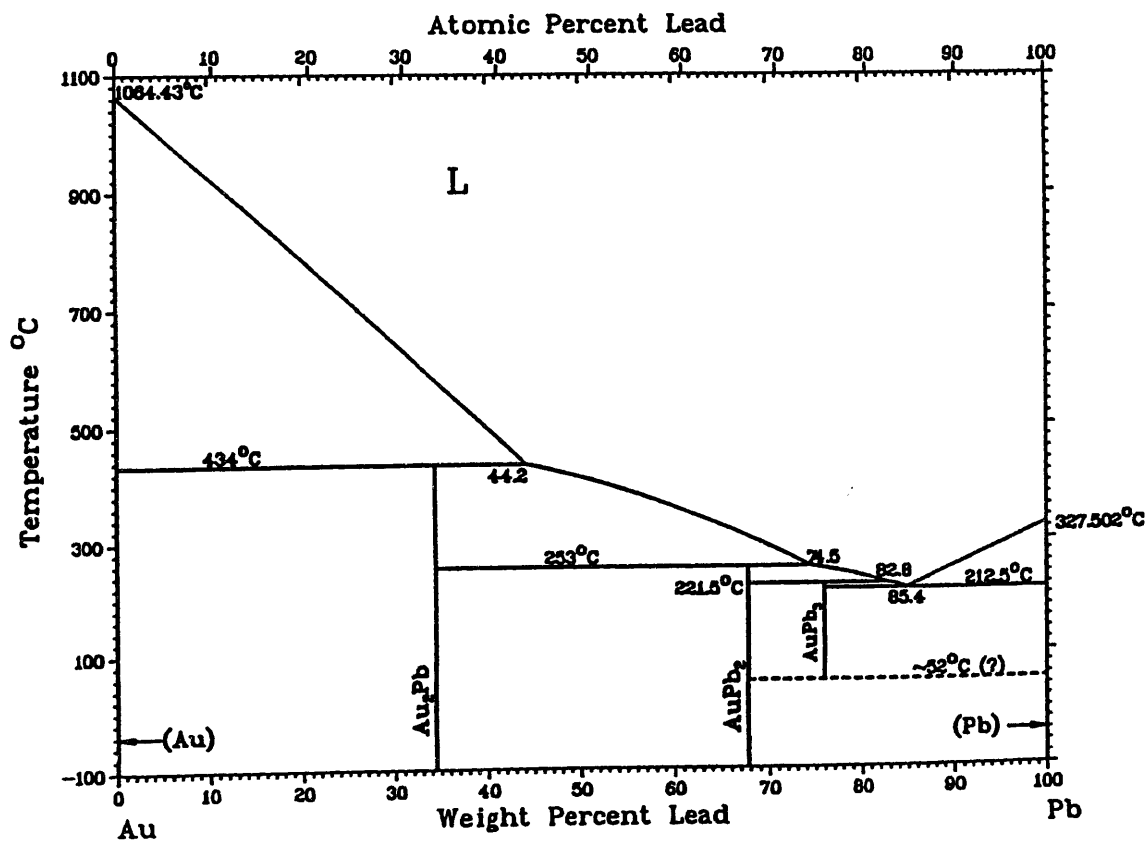


Fig.6 Au-Pb 系状態図

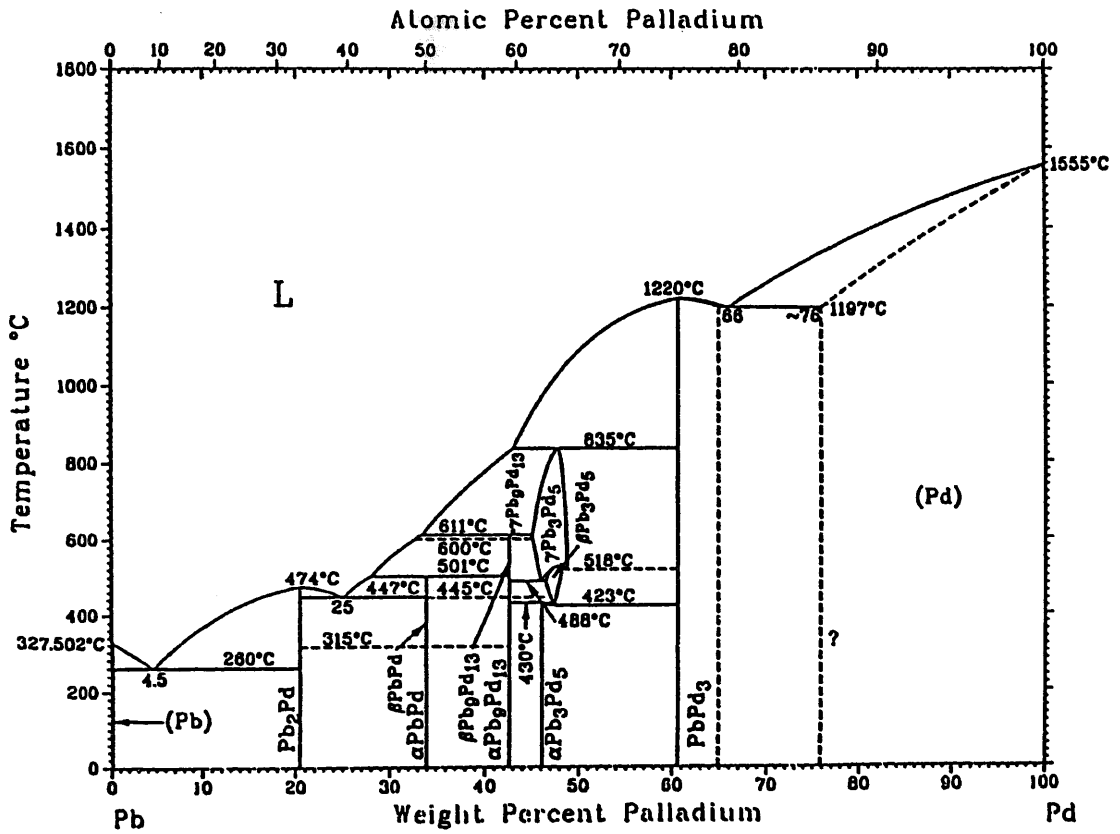


Fig.7 Pb-Pd 系状態図

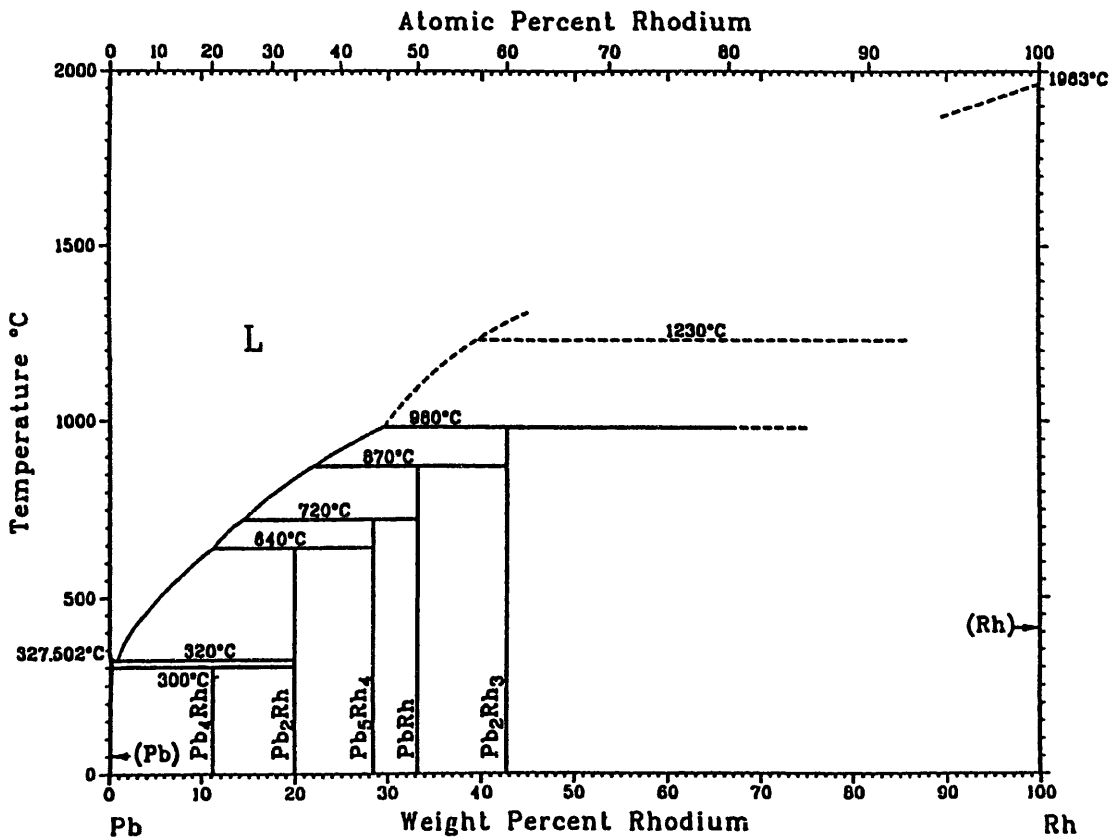


Fig.8 Pb-Rh 系状態図

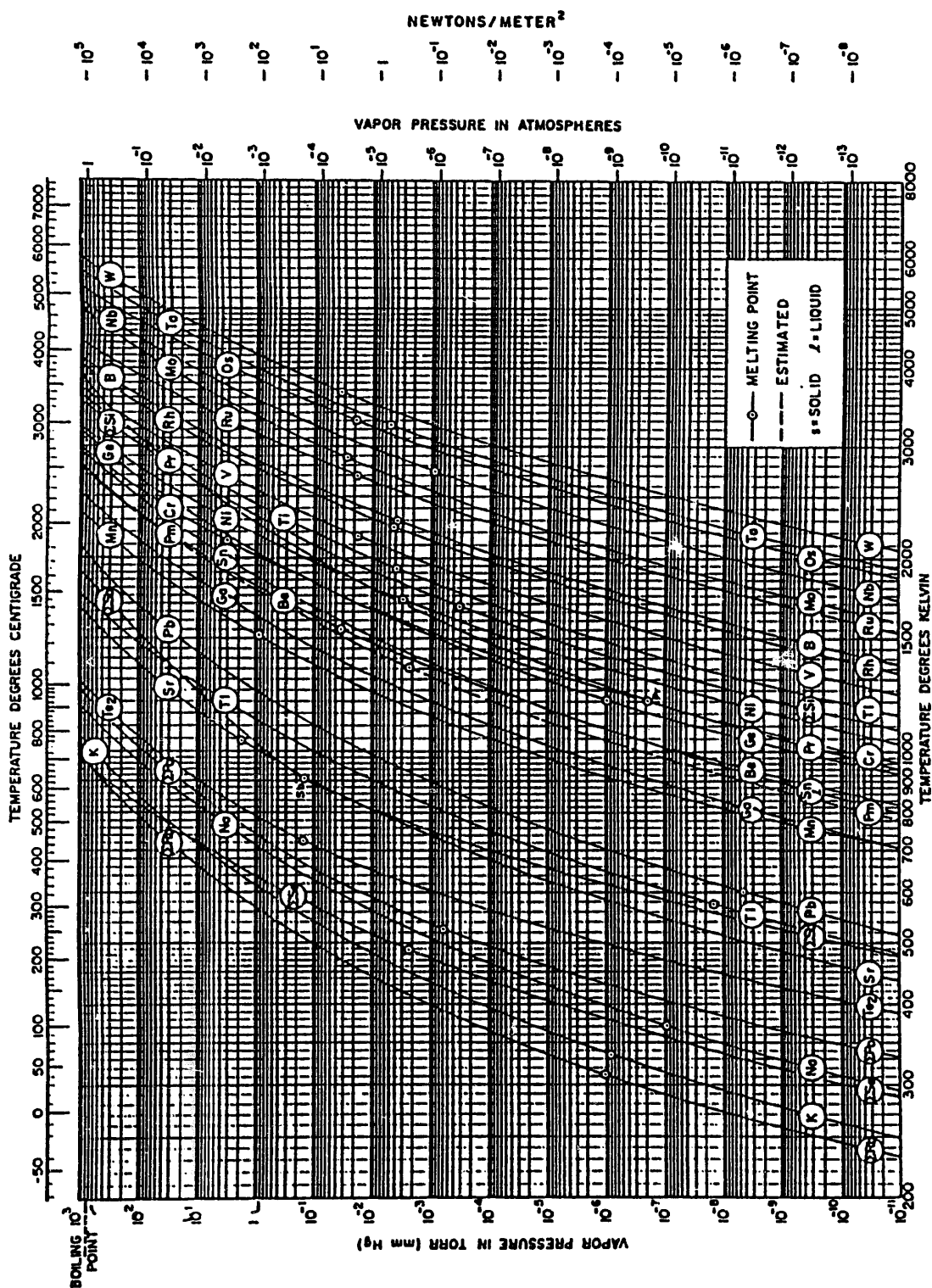


Fig.10 金属元素の蒸気圧

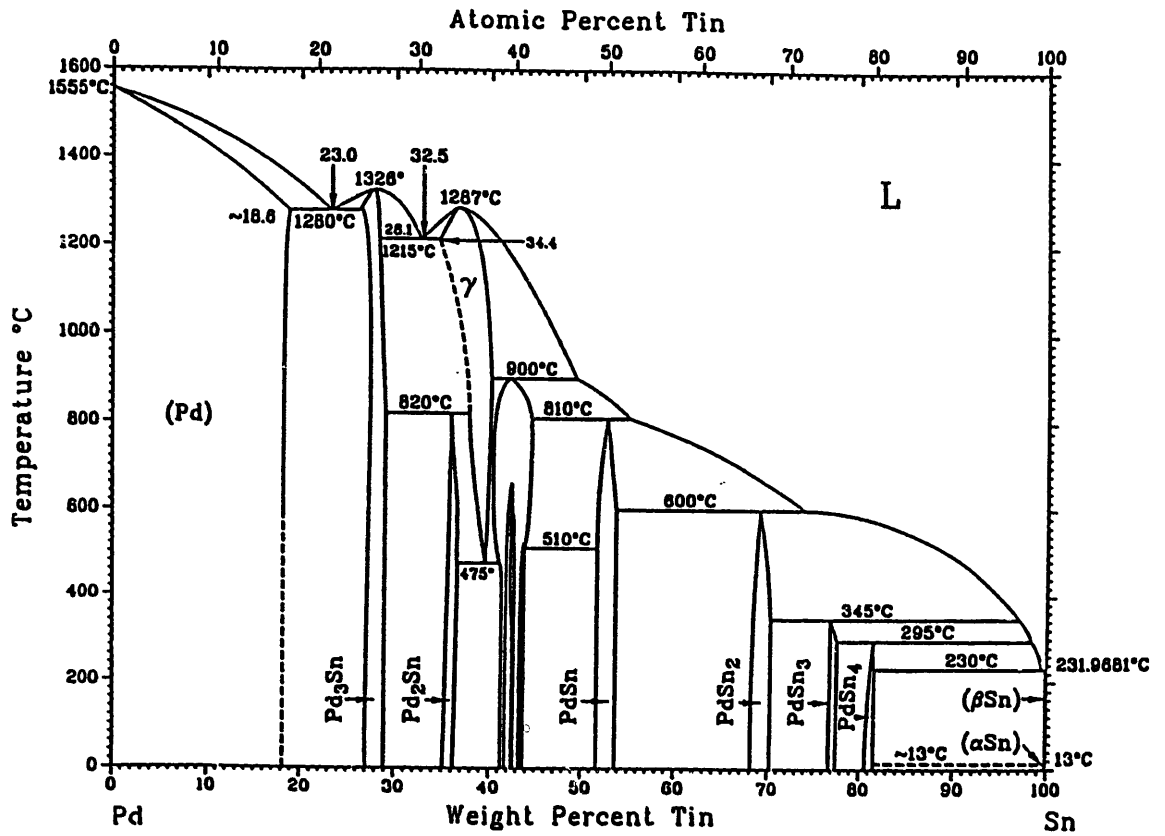


Fig.11 Pd-Sn 系状態図

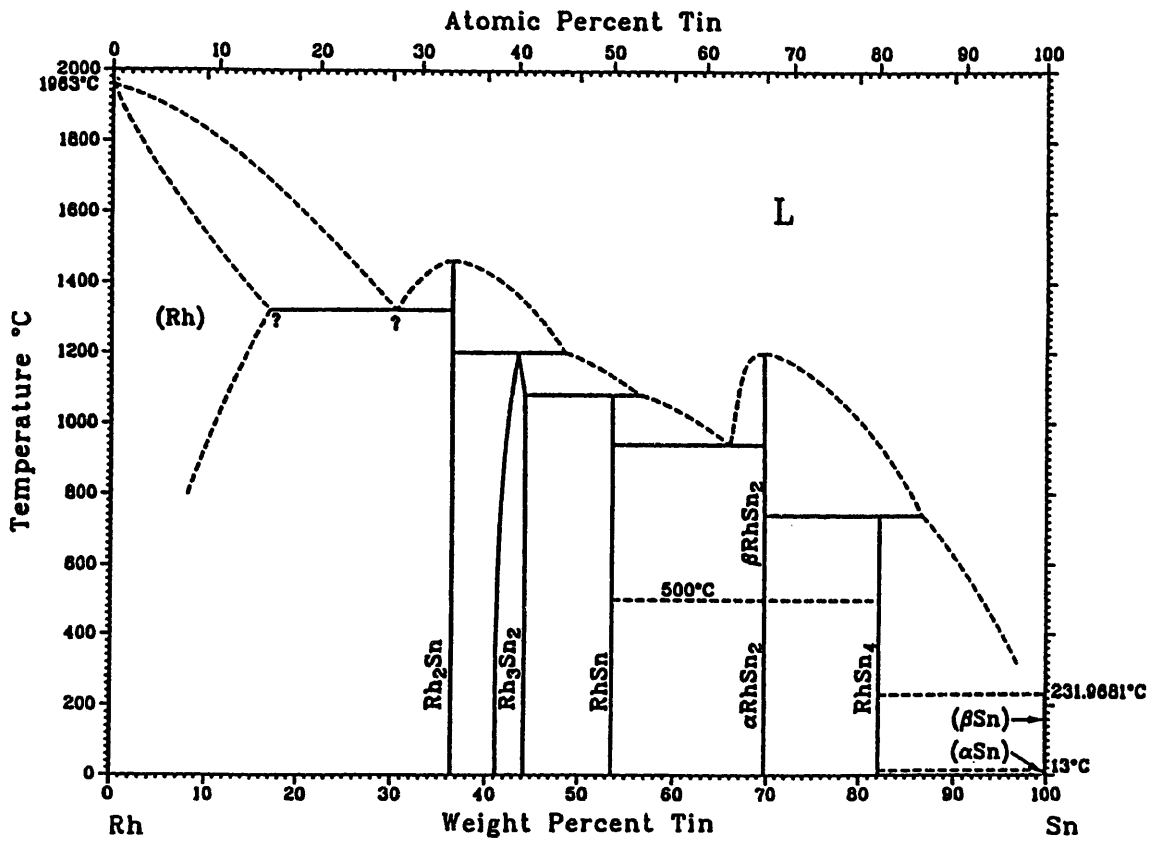


Fig.12 Rh-Sn 系状態図

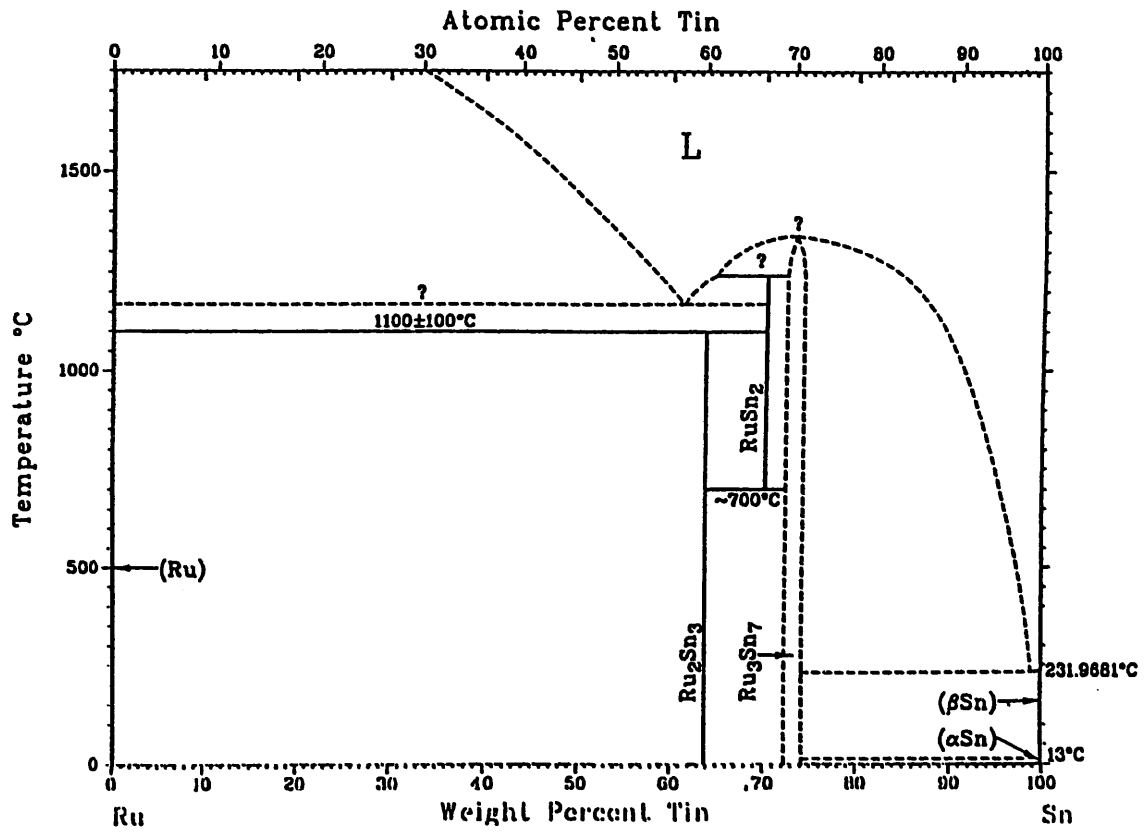


Fig.13 Ru-Sn 系状態図

第3編

Sn中のMoの溶解度の検討

(SHORT COMMUNICATION)

SOLUBILITIES OF MOLYBDENUM IN LIQUID TIN

Ryo Kawabata*, Munetaka Myochin** and Masanori Iwase**

* Graduate Student, Department of Energy Science and Engineering
Kyoto University, Kyoto 606, JAPAN

** Research Associate, Nuclear Fuel Technology Development Division,
Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Muramatsu, Tokai,
Ibaraki, 319-11, JAPAN

*** Associate Professor, Department of Energy Science and Engineering
Kyoto University, Kyoto 606, JAPAN

During the course of studies directed towards the better understanding of the high-temperature metallurgical processes for the recovery of valuable metal, e.g., palladium, rhodium, ruthenium and molybdenum, from spent nuclear fuel generated at nuclear reactors, it became necessary to know the solubilities of molybdenum in liquid tin at temperatures between 1473 K and 1723 K. Within the best of the authors' knowledge, such data are from Allen[1] only as cited in figure 1, where molybdenum solubilities are expressed by pct by weight, [%Mo]. As can be seen in this figure, however, at the temperatures of the authors' interest, i.e., 1473 to 1723 K, his values for [%Mo] are relatively insensitive to temperature and might not be accurate enough. In the present study a conventional sampling technique was applied for the determinations of the molybdenum solubilities in liquid tin: attention was

focused on temperatures between 1473 K and 1723 K.

A high-purity alumina crucible of 35 mm i.d., 41 mm o.d. and 155 mm in length was charged with 170 g of high purity tin, and heated in a stream of purified argon inside a SiC resistance furnace, which was equipped with a mullite reaction tube of 50 mm i.d., 60 mm o.d., and 1000 mm in length. A number of molybdenum rods of 2 mm diameter and 200 to 700 mm in length were immersed in the liquid tin, and vibrated in a lateral mode. In addition a gas mixture of Ar + 3 % H₂ was injected into the liquid tin in order to accelerate the attainment of equilibrium. All the experiments were conducted at temperatures between 1473 and 1723 K at an interval of 50 K.

By using a silica tube of 3 mm i.d., samples of 3 to 5 g were withdrawn from the melt at an interval of 24 to 48 hr. Normally equilibrium was attained after a duration of 1 to 3 days, depending upon temperature. A single sample was divided into three to five pieces of 0.5 to 1 g, and submitted to inductively coupled plasma spectrometry for the determinations of molybdenum. The standard deviations of molybdenum concentrations as determined by chemical analysis were ± 0.005 to 0.061 %.

Table 1 summarizes the molybdenum solibilities of this study, while figure 1 compares the present results with the literature data. By using the least squares method, the experimental results could be expressed by an analytical formula:

$$\log\{[X_{Mo}]/\text{present study}\} = (2.43 \pm 0.44) - (5600 \pm 700) / (T/K) \dots \dots \dots (1)$$

with the correlation factor, r^2 , of 0.94. As shown in figure 1, the slope of Eq.[1], i.e., 5600 ± 700 , is very close to that given by Allen;

$$\log \{[\%Mo]/Allen\} = 1.79 - 5050(T/K) \dots \dots \dots (2)$$

For the temperatures between 1473 and 1723 K, however, the present values would be recommendable.

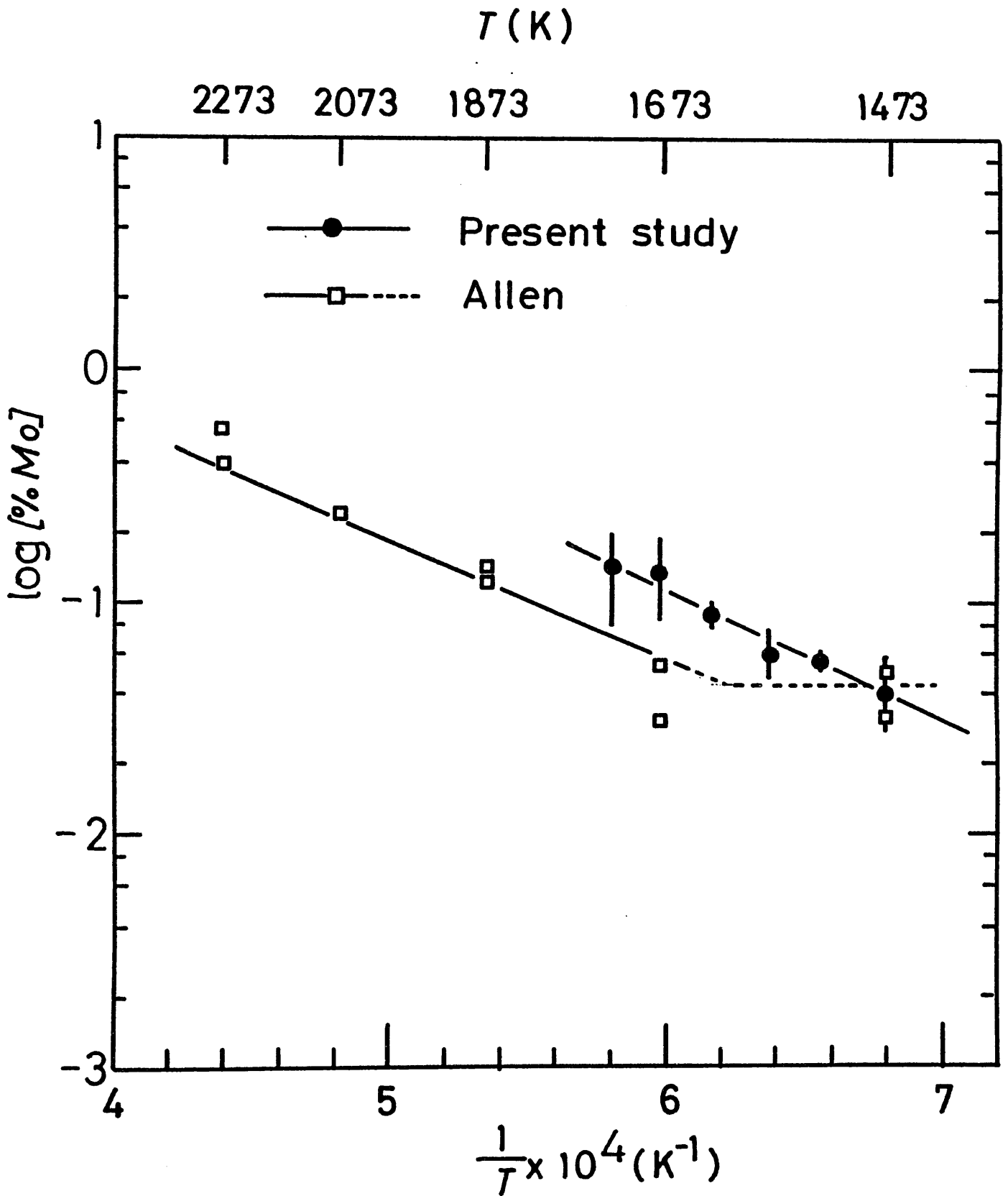
Helpful comments, suggestion, discussions and encouragements were given by Professor A. McLean of University of Toronto, while financial assistance was from Power Reactor Nuclear Fuel Development Corporation, and these are gratefully acknowledged.

REFERENCES

[1] B. C. Allen, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, vol.239, 1967, pp. 1026/29.

Table 1 Solubilities of molybdenum in liquid tin

T/K	[%Mo]
1473	0.042 ± 0.015
1523	0.055 ± 0.005
1573	0.058 ± 0.018
1623	0.088 ± 0.011
1673	0.135 ± 0.055
1723	0.134 ± 0.061



第4編

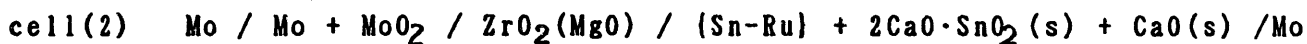
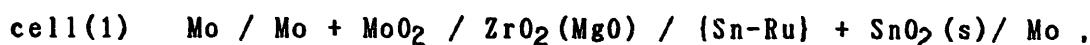
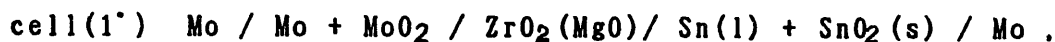
Sn-Ru合金の熱力学的性質

第4編 Sn - Ru 合金の熱力学的性質

1. 緒言

本研究では、Sn-Ru 合金の熱力学的性質を明らかにすることを目的としている。本研究の測定対象としたこの合金の組成と温度を Fig.1 に斜線で示した。Fig.1 は Sn - Ru 2 元系状態図⁽¹⁾であるが、この系の状態図は現在までのところほとんど研究されていない。Fig.1の点線の部分は、推定に基づくものである。

本研究では、ジルコニア固体電解質を用いた固体電池による起電力法により、Sn-Ru合金の活量を測定した。使用した電池は、次のように表される。



ジルコニア固体電解質中の電子電導が無視できる場合には、これらの電池の起電力は以下のように与えられる。

$$E(1^*) = [\Delta G^*(\text{MoO}_2, s) - \Delta G^*(\text{SnO}_2, s)] / 4F \dots \dots \dots (1)$$

$$E(1) = [\Delta G^*(\text{MoO}_2, s) - \Delta G^*(\text{SnO}_2, s)] / 4F \\ + (RT / 4F) \ln a_{\text{Sn}} \dots \dots \dots (2)$$

$$E(2^*) = [\Delta G^*(\text{MoO}_2, s) - \Delta G^*(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2, s)] / 4F \dots \dots \dots (3)$$

$$E(2) = [\Delta G^\circ(\text{MoO}_2, s) - \Delta G^\circ(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2, s)] / 4F + (RT / 4F) \ln a_{\text{Sn}} \dots \dots \dots (4)$$

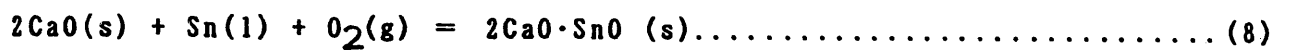
$\Delta G^\circ(\text{MoO}_2, s)$ 、 $\Delta G^\circ(\text{SnO}_2, s)$ は、それぞれ、 $\text{MoO}_2(s)$ 、 $\text{SnO}_2(s)$ の標準生成自由エネルギー変化である。



$$\Delta G^\circ(\text{MoO}_2, s) / \text{kJ mol}^{-1} = -576.1 + 0.1692 (T/K)^{[2]} \dots \dots \dots (6)$$



また、 $\Delta G^\circ(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2, s)$ は、次の反応式の自由エネルギー変化である。



F は、ファラデー定数、R は気体定数、T は絶対温度、 a_{Sn} はSn-Ru合金中のSnの活量である（標準状態は純粋液体Sn）。

(1)(2), (3)(4)式から次式が得られ、a が求められる。

$$\Delta E(1) = E(1^\circ) - E(1) = -(RT / 4F) \ln a_{\text{Sn}} \dots \dots \dots (9)$$

$$\Delta E(2) = E(2^\circ) - E(2) = -(RT / 4F) \ln a_{\text{Sn}} \dots \dots \dots (10)$$

2. 実験方法

2.1 実験試料

金属Snは、ナカライテスク株式会社製純度99.97%のものを使用した。

金属Ruは、動力炉核燃料開発事業団殿御提供のものを使用した。

$2\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$ は次のように作製した。まず炭酸カルシウム CaCO_2 と酸化すず SnO_2 (いずれもナカライテスク株式会社製) を、モル比 $\text{CaCO}_2/\text{SnO}_2 = 2.1/1$ になるよう混合し、ペレット状に成型した。これをアルミナ皿に乗せ、大気中で1473Kで12時間程度保持したのち炉冷した。取り出した試料を乳鉢ですりつぶし、一部を粉末X線回折(ノレルコ)にて相を同定した。残りは、ふたたびペレット状に成型して大気中 1473Kに12時間加熱した。

以上の操作を相が所定の CaO 相と $2\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$ 相のみになるまで繰り返した。

次に、モル比 $2\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2/\text{CaO} = 1/1$ になるように CaCO_2 と $2\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$ とを混合し、1473Kで12時間、加熱・保持した。

このようにして得られた試料中には、 $2\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$ 相と CaO 相のみが検出された。

Table 1に本研究で使用した金属Sn、金属Ru、炭酸カルシウム、酸化すずの成分を示す。

2.2 酸素センサー

酸素センサーの構造を Fig.2 に示す。半電池 $\text{Mo} / \text{Mo} + \text{MoO}_2 / \text{ZrO}_2(\text{MgO})$ は、9 mol%のMgOで安定化したジルコニアタンマン管(ニッカトー株式会社製、ZR-9Mタンマン管、外径 6 mm、内径 4 mm、長さ 50 mm)と $\text{Mo} + \text{MoO}_2$ の混合粉末からなっている。この混合粉末の $\text{Mo}:\text{MoO}_2$ (重量比) は 4 : 1 である。この混合粉末をジルコニアタンマン管内に充填したのち、この中へリード線として Mo棒(直径 3 mm、長

さ800~1800 mm)を挿入し、上端をジルコニアセメント(朝日化学工業株式会社、スミセラムS-30.1)で封入・固定した。この半電池の外側のSn-Ru合金中へリード線としてMo棒(2 mm径)を反応管上端より挿入した。この酸素センサー及びリード棒は、炉内への出し入れが可能なように、シリコンゴム栓をつけてあり、いずれも反応管上部の水冷フランジに固定した。

2.3 実験装置

実験装置及びガス清浄系の概略図をそれぞれ Fig.3、Fig.4に示す。

加熱には SiC抵抗炉を使用した。

まず、Sn-Ru合金溶解に使用したるつばは、高純度(>99.5%)アルミナ製タンマン管(ニッカトー株式会社製、SSA-Sタンマン管、外径42 mm、内径36 mm、長さ154 mm)である。

使用した反応管は、ムライト製であり、ニッカトー株式会社製、NC管、外径60 mm、内径50 mm、長さ10.00 mmである。アルミナ製タンマン管は、この反応管内の均熱帯内(± 2 K)に位置するように設置した。測温用にムライト製保護管(ニッカトー株式会社製、NC管外径6 mm、内径4 mm、長さ600 mm)に入れたPt-Pt13Rh熱電対を使用した。反応管下部をシリコンゴム栓、反応管上部を水冷フランジで封じた。水冷フランジに、シリコンゴム栓を用いて、酸素センサー、Moリード棒、熱電対保護管をそれぞれ固定した。

Fig.3に示すように、ガス清浄系は、シリカゲル、五酸化磷、金属マグネシウム(723 K)から成っている。反応管下部のシリコン栓に設けたガス導入口から、清浄用アルゴンガスを流し、反応管上部の水冷フランジに設けたガス排出口から排出した。

炉内の温度はPID式温度調節器及び制御用熱電対を用いて ± 1 K以内に調節した。測温用のPt-Pt13Rh熱電対をは坩堝のすぐ横に設置し、測温した。温度測定上の誤差は ± 3 K以内であるとみなすことができる。

2-4 実験手順

実験操作は以下のようである。このるつぼ内に所定の Sn:Ruモル比になるよう、金属Sn、金属Ruをそれぞれ精秤した。これを、高純度 (> 99.5%) アルミナ製タンマン管に装入する。ムライト製反応管内に、アルミナ製タンマン管、熱電対保護管等を設置したのち、反応管の気密性を確認する。ついで、Ar + 3% H₂ 混合ガス気流中で昇温する。1623K まで昇温し、金属 Snと金属 Ruを完全に融解させた。融解した Sn-Ru 合金中に、3 mm径の Mo棒を挿入し、十分に攪拌して、均一液相になっているのを確認した。その後、炉の温度を 1573K 程度まで下げて、Ar + 3% H₂ 混合ガスをArガスに切り替えたのち SnO₂ 粉末あるいは、2CaO·SnO₂ + CaO 混合粉末を添加した。Moリード棒と酸素センサーを溶融合金中にいれてその間に発生する起電力の測定を開始した。

起電力測定中はArガスを毎分200~250ccで、ガス清浄系を経て反応管下部より流し反応管上部より大気中に放出した。

酸素センサーは、反応管上端の水冷フランジに設けたセンサー導入孔より炉内に挿入し炉内約10cm、及び坩堝直上で約5分ずつ予熱し、溶融Sn-Ru合金中に約25mm浸漬、十分攪拌をおこなった後、安定な起電力が得られるまで保持した。

起電力の変化をレコーダーチャート(入力抵抗 2 MΩ、測定精度 ± 0.1 mV)を用いて記録し、かつデジタルボルトメーター(入力抵抗 100 GΩ 以上、測定精度 ± 0.01 mV)を用いて読みとった。その後、測定温度を変化させ、起電力と温度の関係を測定した。酸素センサーのセルを交換し同様の関係を示すのを確認した。その後、セルを引き上げサンプリングをおこなった。サンプリングの方法は、炉の温度を上昇させ、Sn-Ru合金を均一液相にしたのち不透明石英管(内径 3mm)を溶融Sn-Ru合金中に挿入し3~15gを吸い上げ、水中で急冷し石英管を粉砕しておこなった。

次に、金属Snを添加することによりバルク濃度を変化させた。この濃度で、起電力と温度の関係を測定した。この操作を繰り返し、現在までのところバルク濃度

0.53 atom% Sn ~ 0.73 atom% Snまで、5水準、1324 K ~ 1613 Kまで約20Kごとの起電力を測定した。

MoのSn中の溶解度は当研究室の結果^[11]より、ごくわずかである。従って、Moの溶解による影響は無視できるとした。

実験終了後、2CaO·SnO₂ + CaO 混合ペレットを粉末X線回折に供した。結果をFig. 5に示す。これからは予想される2CaO·SnO 相及びCaO相のみを確認した。実験中は、バルク組成は、サンプリング量及び添加した金属すずの量から推定した。本報告中の濃度は、この推定値である。実験終了後に、採取したSn-Ru合金サンプル中のRuの濃度をICPにより分析する予定である。。

3 結果及び考察

3-1 実験原理

平衡酸素分圧 P (O₂) は、(11)式を用いて計算できる^[11]。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P(O_{2, \text{ref.}})^{1/4} + P_{\Theta}^{1/4}}{P(O_{2, \text{measu.}})^{1/4} + P^{1/4}} \dots \dots \dots (11)$$

E : 起電力 ; R : 気体定数 ; T : 絶対温度 ; F : ファラデー定数 ;

P_Θ : ジルコニア中のイオン伝導度とn型電子伝導度が等しくなる酸素分圧である。

本研究で使用したジルコニアについては、当研究室で測定されており^[16]、(12)式で与えられる。

$$\log (P_{\Theta} / \text{atm}) = +20.40 - 6.45 \times 10 / (T / K) \dots \dots \dots (12)$$

Mo + MoO 基準極の酸素分圧は当研究室で測定されており^[12]、(13)式から計算できる。

$$\log \{ P (O_2, \text{ref.}) / \text{atm} \} = - 30,100 / (T/K) + 8.84 \dots\dots\dots (13)$$

したがって、起電力と温度を測定すれば、(11)、(12)、(13)式から測定している系の平衡酸素分圧が計算できる。

3 - 2 測定結果 (cell(1'))

Cell(1')について、測定した起電力と温度の関係をTable 2 及びFig.6 に示す。1323K以下では、良好な直線関係を示しているが、1323K以上では、起電力の値のばらつきが大きくなる。

$$[E (1') / \text{mV}] = (- 17.5 \pm 3.8) - (0.0858 \pm 0.0032) \times (T/K)$$

$$r \times r = 0.941 \quad (T < 1323 \text{K}) \dots\dots\dots (14)$$

この結果を基に(7)式で表される反応の平衡定数およびSnO (s)の標準生成自由エネルギー変化を求めた。

$$\log K (7) = - \log [P (O_2) / \text{atm}]$$

$$= (- 10.577 \pm 0.068) + (297600 \pm 800) / (T/K) \dots\dots (15)$$

$$[\Delta G^\circ (7) / \text{kJ}] = - 569.8 + 0.2025 \times (T/K) \pm 1.5 \dots\dots\dots (16)$$

Fig. 7に $\Delta G^\circ (7)$ と温度の関係を、文献値とともに示す。1323K以下では、文献値 [6.7.9.9.10]と非常に良く一致している。

1323K以上で、起電力がばらつく理由を以下に考察する。SnO₂(s)は、高温で、(17)式で表される反応をして、SnO(g)に分解する。



$$\log K(11) = 2 \log P_{\text{O}_2} - \log a_{\text{Sn}} - \log a_{\text{SnO}_2} \dots\dots\dots (18)$$

Cell(1')では $a_{\text{Sn}} = 1$; $a_{\text{SnO}_2} = 1$ である。このときの温度と平衡 SnO 分圧との関係をBarin et al [11]の熱力学データ集から求めた。その結果をTable 3及びFig. 8にしめす。ここで、実験温度が比較的低温で平衡SnO分圧が十分に小さい場合

($\log [P_{\text{SnO}} / \text{atm}] < -6$ 程度)、(11)式の $\text{SnO}_2(s)$ の分解はすぐに平衡に達し、 $\text{SnO}_2(s)$ の減少はほとんど起こらない。ところが、実験温度を上昇させて平衡 SnO 分圧が比較的大きくなる ($\log [P_{\text{SnO}} / \text{atm}] > -3$ 程度)と、発生した SnO (g) が清浄用Arガスにより運び出されしまう。これによって(17)式の反応が右にすすみ、SnO (s)はどんどん分解する。こうなると cell(1')の電極における平衡反応は成立せず、起電力が不安定になると考えられる。

実際、反応管上部には、運ばれた SnO(g) が冷えて凝縮したと考えられるSnO(s)が付着していた。従って、cell(1')では、1323K以下の起電力測定は可能であるが、それ以上の温度での測定は不可能であることが判る。

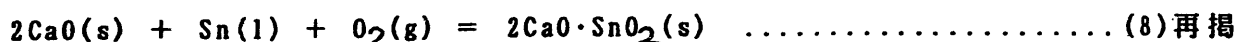
3-3 測定結果 (cell(2'))

つぎに、 $\text{SnO}_2(s)$ のかわりに、 $2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2(s) + \text{CaO}(s)$ を純粋液体金属 Snと平衡させ、cell(2')を組んだ。Cell(2')について、実験結果をTable 4に、測定した起電力と温度の関係をFig. 9に示す。

$$(E / \text{mV}) = (128.9 \pm 3.2) - (0.0751 \pm 0.0022) \times (T / \text{K})$$

$$r \times r = 0.973 \quad (T < 1573 \text{K}) \dots\dots\dots (19)$$

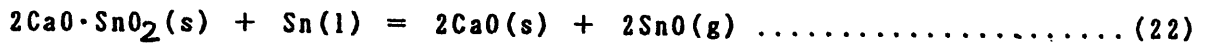
(14)式から、(8)式で表される反応の平衡定数及び標準自由エネルギー変化をもとめた。



$$\begin{aligned} \log K(8) &= -\log P_{O_2} \\ &= (-9.62 \pm 0.43) + (31,600 \pm 600) / (T/K) \dots (20) \end{aligned}$$

$$[\Delta G^\circ(8) / \text{kJ}] = -605.0 + 0.184 / (T/K) \pm 11.5 \dots (21)$$

Fig. 9の破線は、Jacob et al^[12]の測定結果を基に計算した値である。Cell (2')の値は、1573K 以下では良好な直線関係を示しているが、それ以上では、直線からはずれてくる。その理由は、cell(1')のときとほぼ同様である。2CaO·SnO₂ (s)は、高温で、(22)式のような反応を示し、CaO(s)、SnO(g)に分解する。



$$\log K(15) = 2\log a_{\text{CaO}} + 2\log P_{\text{SnO}} - \log a_{2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2} - \log a_{\text{Sn}} \dots (23)$$

Cell(2')では、 a_{CaO} ; $a_{2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2}$; a_{Sn} はいずれも1である。(15),(17),(20)式から、このときの平衡SnO分圧と温度の関係をもとめた。その結果をTable 5及びFig. 8に示した。SnO₂(s)の代わりに2CaO·SnO₂(s) + CaO(s)を使うことにより、測定可能温度を、1573K程度にまで引き上げることができた。以下、本研究では 2CaO·SnO₂(s) + CaO(s)を使用した。

3-4 実験結果 (cell(2))

つぎに、cell(2)を用いて行った測定結果をTable 5に、起電力と温度の関係をFig. 11に示す。現在までのところ、以下の5つの濃度について測定を行った。

$$X = 0.53$$

$$(E / \text{mV}) = (-12.8 \pm 28.5) - (0.0017 \pm 0.018) \times (T/K)$$

$$r \times r = 0.0007 \quad (1513 \leq (T/K) \leq 1576) \dots (24)$$

X = 0.55

$$(E / \text{mV}) = (109.1 \pm 14.3) - (0.0782 \pm 0.0092) \times (T/K)$$

$$r \times r = 0.879 \quad (1533 \leq (T/K) \leq 1578) \dots\dots\dots (25)$$

X = 0.57

$$(E / \text{mV}) = (108.5 \pm 10.2) - (0.0803 \pm 0.0066) \times (T/K)$$

$$r \times r = 0.949 \quad (1535 \leq (T/K) \leq 1614) \dots\dots\dots (26)$$

X = 0.60

$$(E / \text{mV}) = (121.4 \pm 15.2) - (0.087 \pm 0.009) \times (T/K)$$

$$r \times r = 0.651 \quad (1512 \leq (T/K) \leq 1597) \dots\dots\dots (27)$$

X = 0.73

$$(E / \text{mV}) = (176.3 \pm 13.1) - (0.1147 \pm 0.0085) \times (T/K)$$

$$r \times r = 0.873 \quad (1324 \leq (T/K) \leq 1576) \dots\dots\dots (28)$$

3 - 5 考察

ここで(29)式のように α_{Sn} 関数、 α_{Ru} 関数を定義する。

$$\alpha_{Sn} \equiv \frac{RT \ln \gamma_{Sn}}{(1 - X_{Sn})^2} \dots\dots\dots (29)$$

$$\alpha_{Ru} \equiv \frac{RT \ln \gamma_{Ru}}{(1 - X_{Ru})^2} \dots\dots\dots (31)$$

γ_{Sn} : Snの活量係数
 γ_{Ru} : Ruの活量係数

このとき、 α_{Sn} 関数が、(32)式のように表されるとすると、Gibbs-Duhemの関係から α_{Ru} 関数は、(33)式のように表される。

$$\alpha_{Sn} = \frac{RT \ln \gamma_{Sn}}{(1 - X_{Sn})^2} = A \cdot (1 - X_{Sn}) + B \dots\dots\dots (32)$$

$$\alpha_{Ru} = \frac{RT \ln \gamma_{Ru}}{(1 - X_{Ru})^2} = -A \cdot (1 - X_{Ru}) + (3A + 2B) / 2 \dots (33)$$

α_{Sn} 関数とバルク組成との関係を Fig. 12 にしめす。

図中、実線で表した直線は、 α_{Sn} 関数の値とバルク組成をそのまま直線回帰した関係式で、(34)式であらわされる。これを回帰式(A)とする。

$$\frac{(RT \ln \gamma_{Sn} / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1})}{(1 - X_{Sn})^2} = - (10200 \pm 3600) + (15700 \pm 8800) \times (1 - X_{Sn}) \quad (34)$$

また、すず高濃度側の3点の値を用いて関係式を求めると、(35)式で表される。これを回帰式(B)とする。

$$\frac{(RT \ln \gamma_{Sn} / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1})}{(1 - X_{Sn})^2} = - (28400 \pm 1300) + (6200 \pm 500) \times (1 - X_{Sn}) \dots (35)$$

この値を基に、各濃度における混合自由エネルギー G^M 、相対部分モル自由エネルギー \bar{G}_{Sn} 、 \bar{G}_{Ru} を計算した。

回帰式(A)を用いて計算した結果を Table 6 及び、Fig. 13 に示す。1573K における純粋液体 Ru と純粋固体 Ru のエネルギー差から図中 G^M に引いた接線の接点の X_{Sn} は液相線濃度である。Fig. 14 に活量曲線を示した。また正則溶体モデルを用いて、1273K、1373K、1473K 中のすずの活量を求めた。結果を Fig. 15 に示す。

回帰式(B)を用いて計算した結果を Table 7 及び、Fig. 16 に示す。Fig. 17 に活量

曲線を示した。また正則溶体モデルを用いて、1273K、1373K、1473K中のすずの活量を求めた。結果をFig.18に示す。

次に、Sn についての部分モルエンタルピー \bar{H}_{Sn} を計算した。結果をFig.19に示す。ここで、 β_{Sn} 関数、 β_{Ru} 関数を(36)式、(37)式で定義する。

$$\beta_{Sn} \equiv \frac{\bar{H}_{Sn}}{(1 - X_{Sn})^2} \dots\dots\dots (36)$$

$$\beta_{Ru} \equiv \frac{\bar{H}_{Ru}}{(1 - X_{Ru})^2} \dots\dots\dots (37)$$

β_{Sn} 関数と、濃度の関係を、Fig.20に示す。 β_{Ru} 関数は、(38)式のように直線回帰できる。これを回帰式(c)とする。

$$\beta_{Sn} = \frac{(\bar{H}_{Sn} / \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1})}{(1 - X_{Sn})^2} = (-412000 \pm 60000) \times (1 - X_{Sn}) + (16900 \pm 23000) \dots\dots (37)$$

また、 β_{Sn} 関数と β_{Ru} 関数には、 α_{Sn} 関数、 α_{Ru} 関数と同様の関係があり、 β_{Sn} 関数をもとまる。

$$\beta_{Ru} = \frac{(\bar{H}_{Ru} / \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1})}{(1 - X_{Ru})^2} = 412000 \times (1 - X_{Ru}) - 449000 \dots (38)$$

相対部分モル自由エネルギーの定義より、相対部分モルエンタルピー及び相対部分モルエントロピーには(39)式の関係がある。

$$\overline{G}_{Sn} = \overline{H}_{Sn} - T \cdot \overline{S}_{Sn} \dots\dots\dots (39)$$

(40)式を用いて1573Kにおける相対部分モルエントロピー \overline{S}_{Sn} が計算できる。

$$\overline{S}_{Sn} = \frac{\overline{G}_{Sn} - \overline{H}_{Sn}}{T \text{ (= 1573)}} \dots\dots\dots (40)$$

ここで相対部分モルエントロピーが温度に依存しないとすると、相対部分モル自由エネルギーは、(39)式から求めることができる。

回帰式(A)、回帰式(C)を用いて計算した a_{Sn} 、 a_{Ru} をTable 8にしめす。Fig. 21に1573Kにおける活量曲線を示す。Fig. 22に各温度のスズの活量を示した。

回帰式(B)、回帰式(C)を用いて計算した a_{Sn} 、 a_{Ru} をTable 9にしめす。Fig. 23に1573Kにおける活量曲線を示す。Fig. 24に各温度のスズの活量を示した。

次に、各温度でのRuの活量係数を計算した。濃度と、活量係数との関係をFig. 25に示す。

最後に、金属錫中へのRuの抽出とPdのそれとを比較することを目的として、Sn-Ru系のSnの活量をSn-Pd系のそれとを比較してFig. 26に示した。図からわかるようにSnの活量はSn-Ru系よりもSn-Pd系の方が低くなっており、SnはPdを吸収しやすいが、Ruは吸収しにくいことを示している。

文献

- [1] T. B. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto, and L. Kacprzak:
Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, ASM International, 1990 p.32
57.
- [2] M. Iwase, M. Yasuda and T. Mori: Electrochim. Acta., vol.19, 1979,
no. 3, pp.261/265
- [3] R. Kawabata, M. Myouchin and M. Iwase: Met. Trans. B, in press
- [4] H. Schmalzried: Z. Elektrochem., vol.66, 1962, no.7, pp.572/576
- [5] M. Iwase, E. Ichise, M. Takeuchi and T. Yamasaki: Trans. Jpn. Inst. Met.
vol.25, 1984, no.2, pp.43/52.
- [6] T. N. Belford and C. B. Alcock: Trans. Faraday Soc., vol.61, 1965,
p.443
- [7] T. Oishi, T. Himura and J. Moriyama: J. Japan Inst. Metals,
vol.36, 1972, p.481
- [8] S. Seetharaman and L. I. Staffasson: Scand. J. Metal., vol.6, 1977,
p.143
- [9] G. Petot-Evans, R. Farhi and C. Petot: J. Chem. Thermodynamics,
vol.7, 1975, p.1311
- [10] M. Iwase, M. Yasuda, S. Miki and T. Mori: Tras. Japan Inst. Metals,
vol.19, 1978, p.660
- [11] I. Barin, O. Knacke and O. Kubachewski: Thermodynamic Properties of
Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin and New York, NY, 1973,
Supplement 1977
- [12] K. T. Jacob and J. C. Chan: Jour. Electrochem. Soc.
vol.121, 1974, no.4 pp.534/537

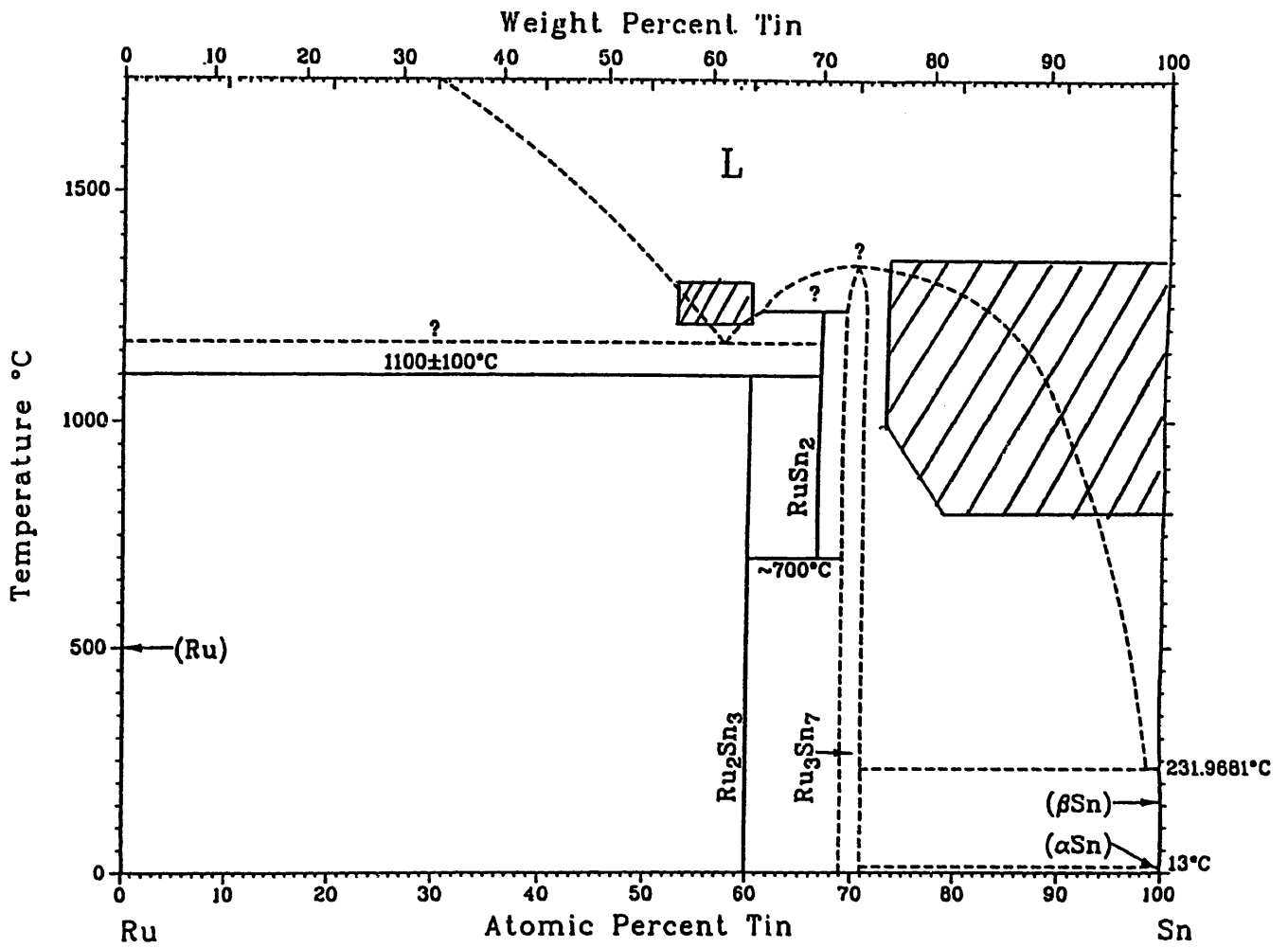


Fig.1 Sn-Ru 系状態図

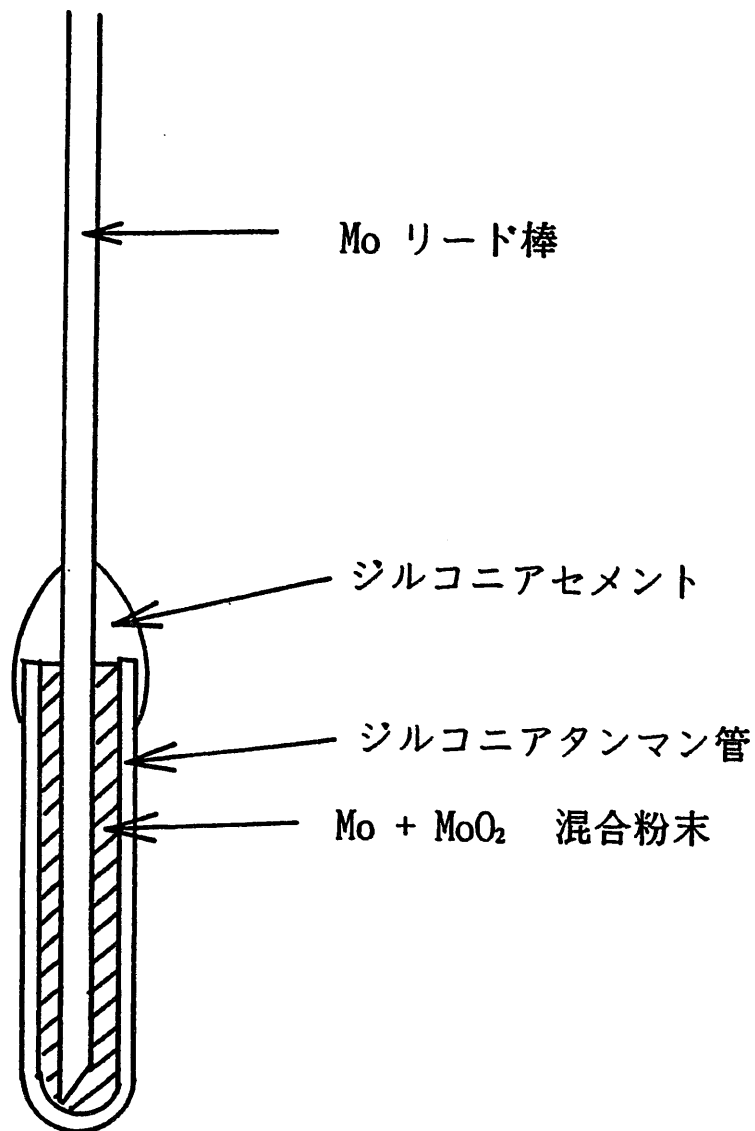


Fig.2 酸素センサー

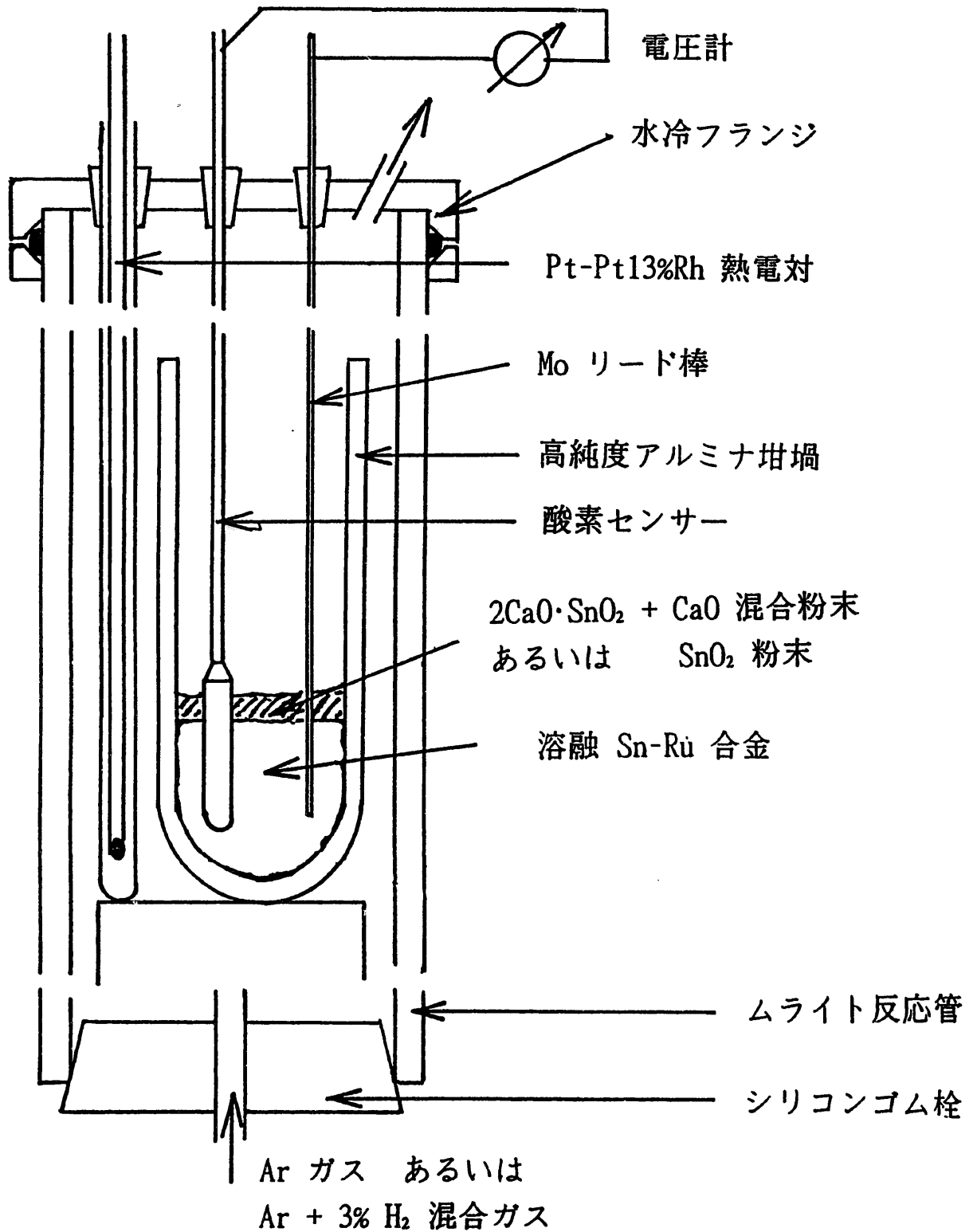


Fig.3 実験装置

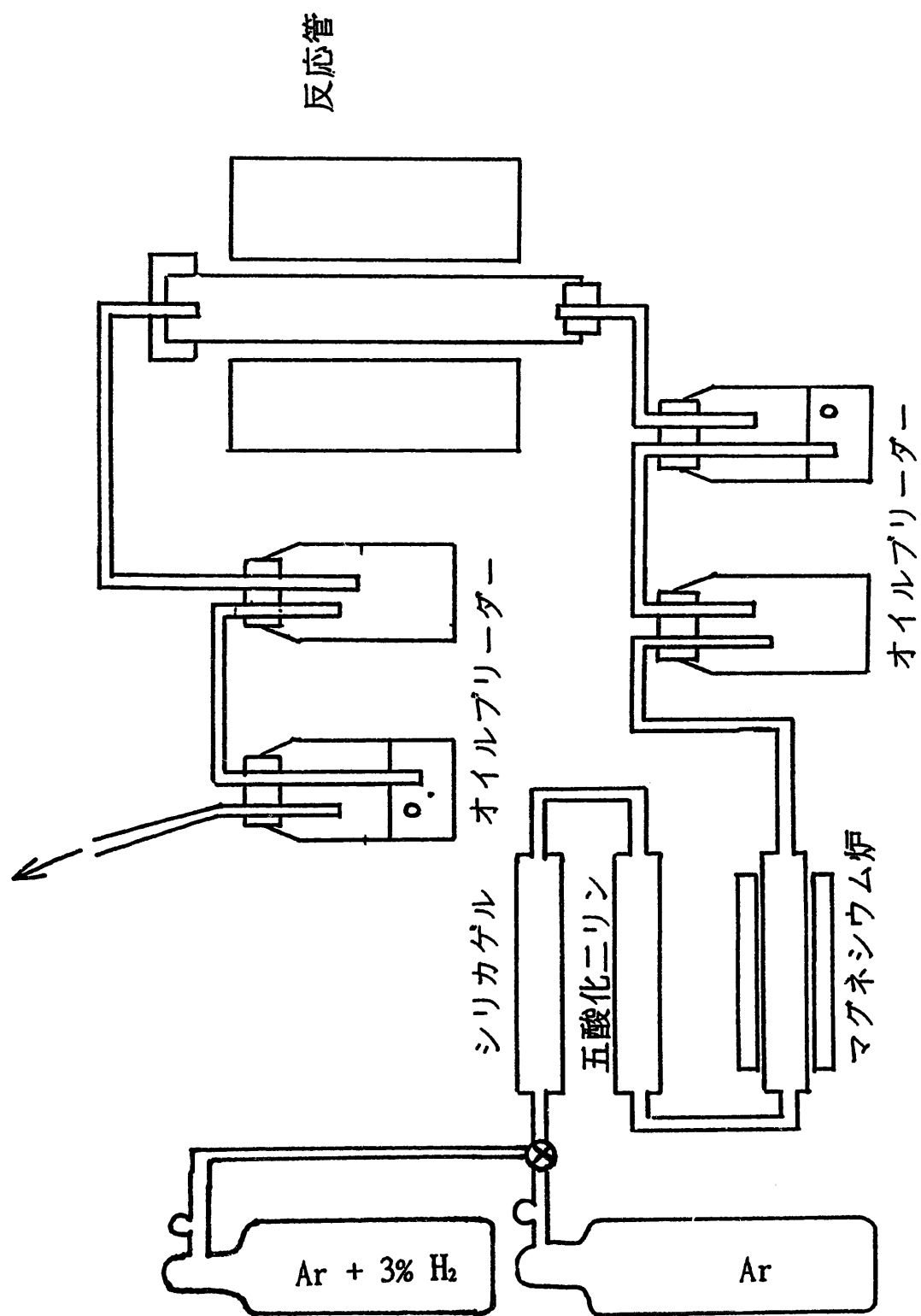


Fig.4 ガス清浄系

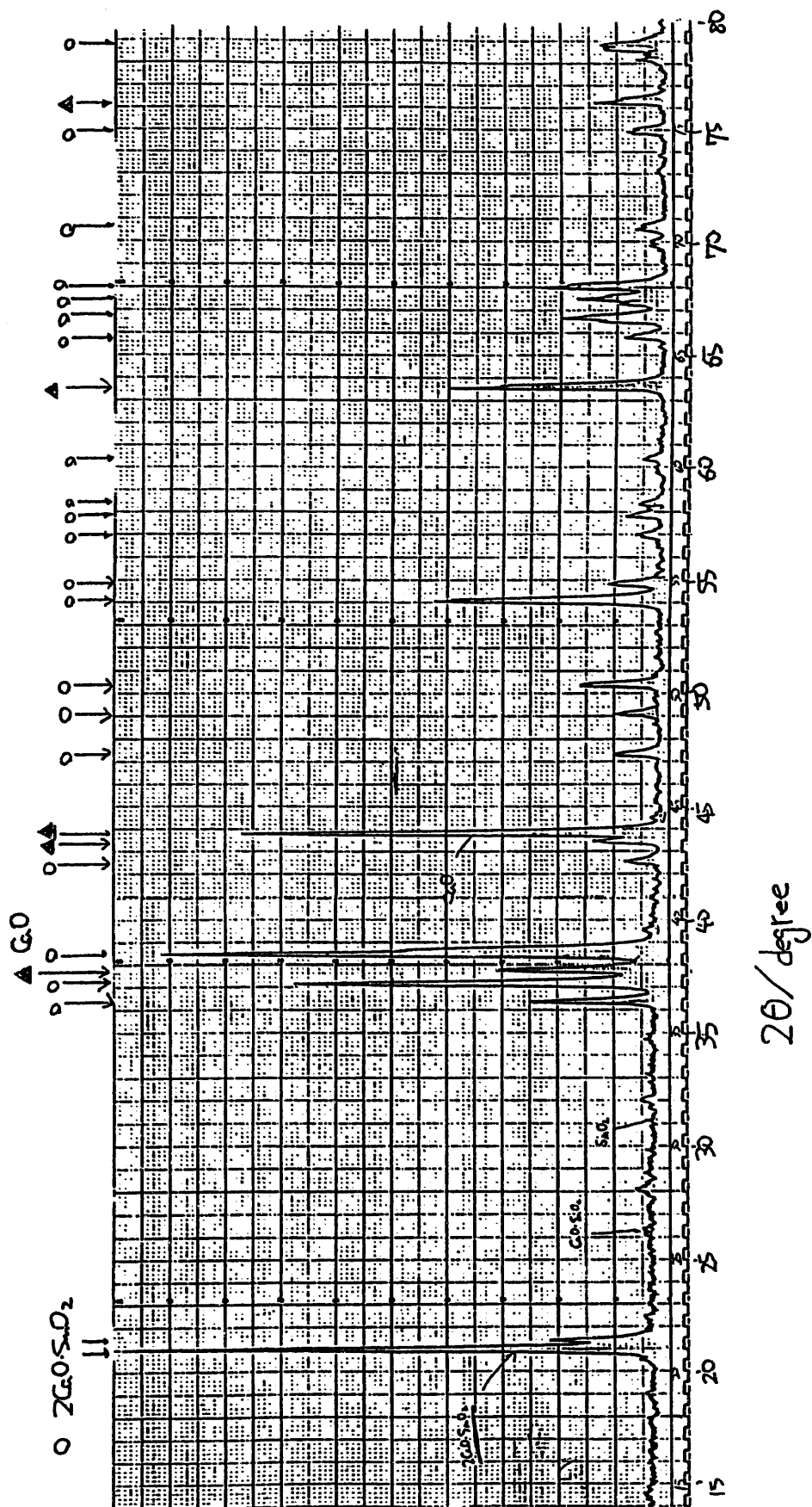


Fig.5 X線回折 (ノレルコ) チャート

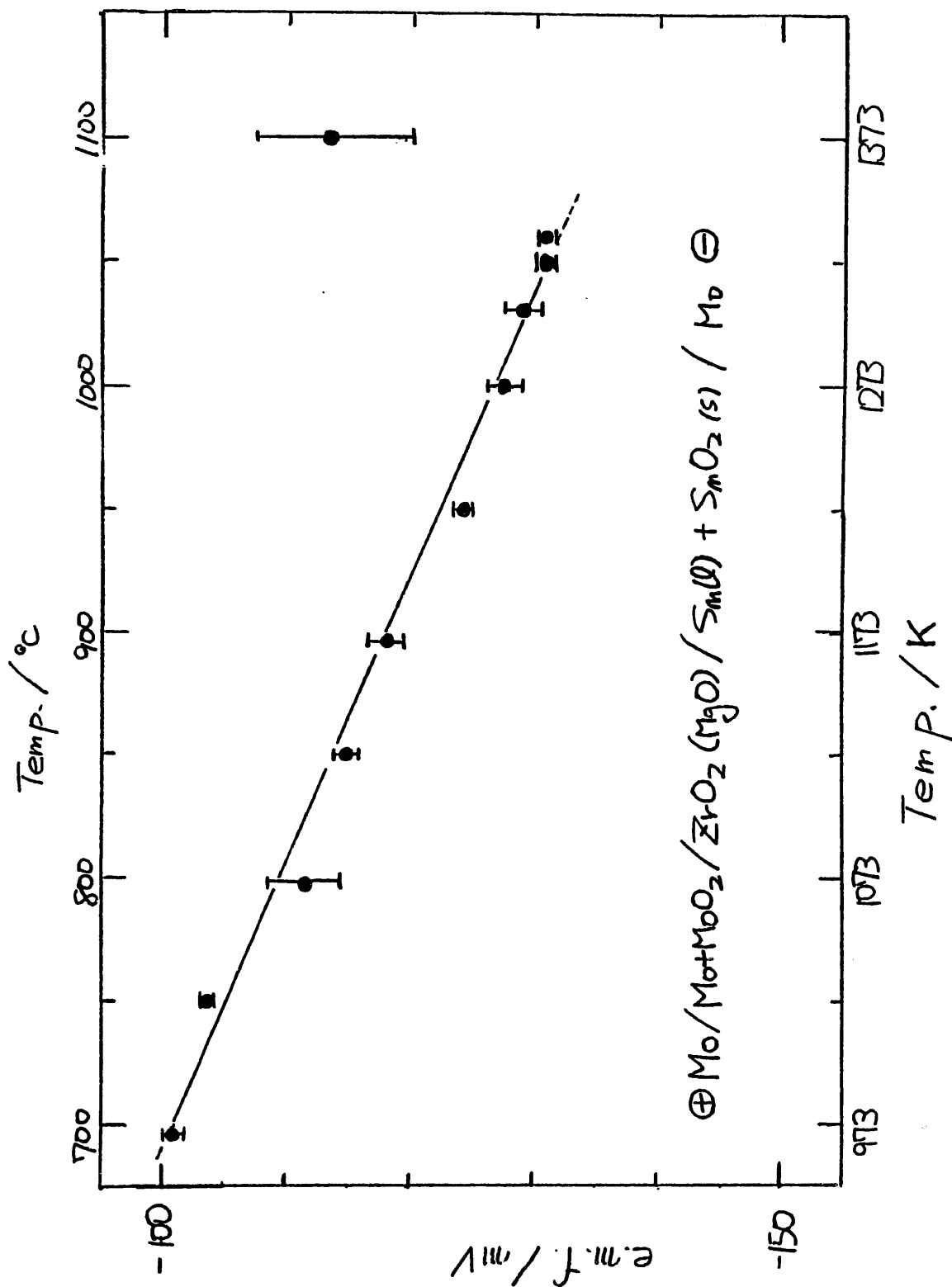


Fig.6 起電力と温度の関係 (cell(1'))

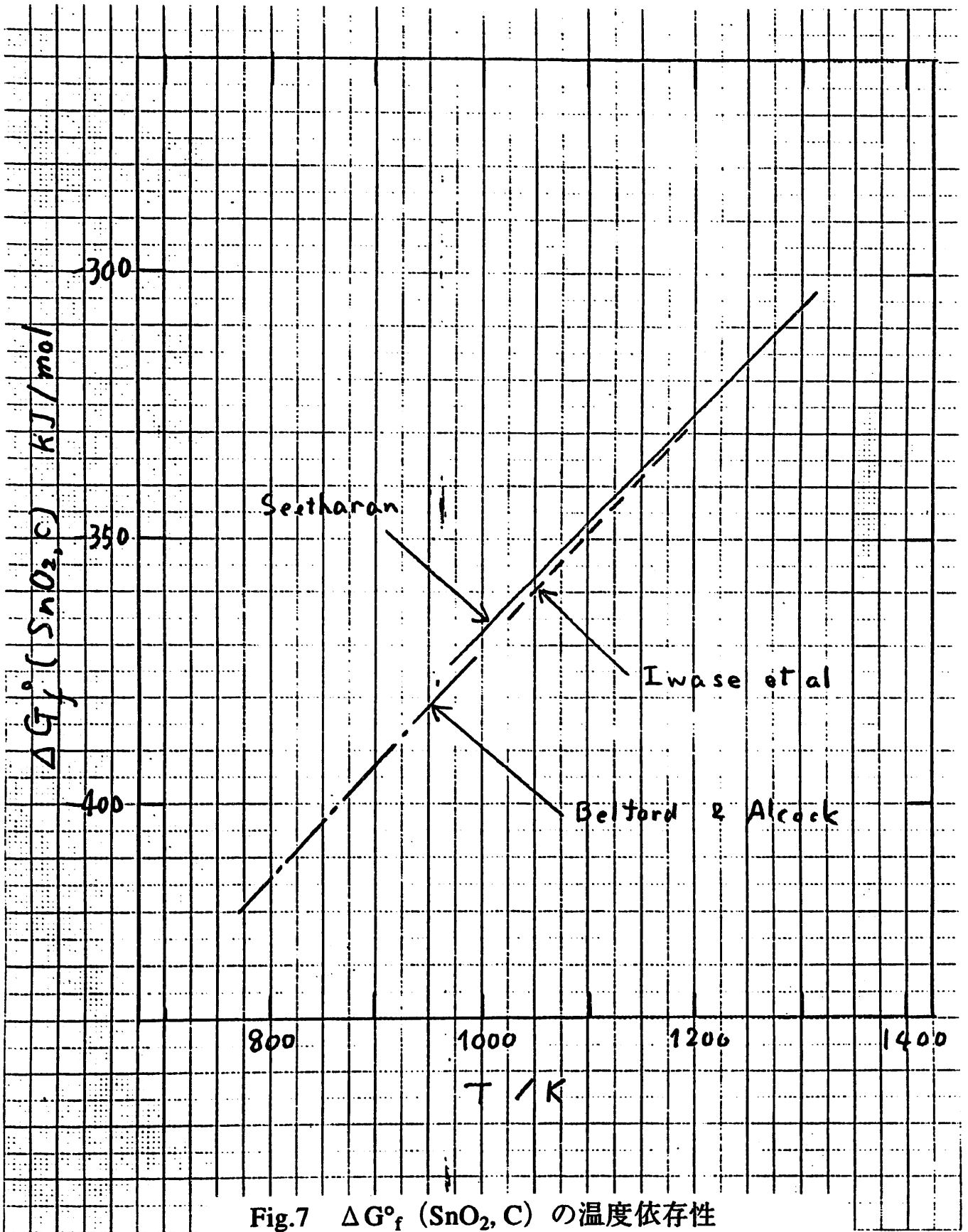


Fig.7 ΔG_f° (SnO₂, C) の温度依存性

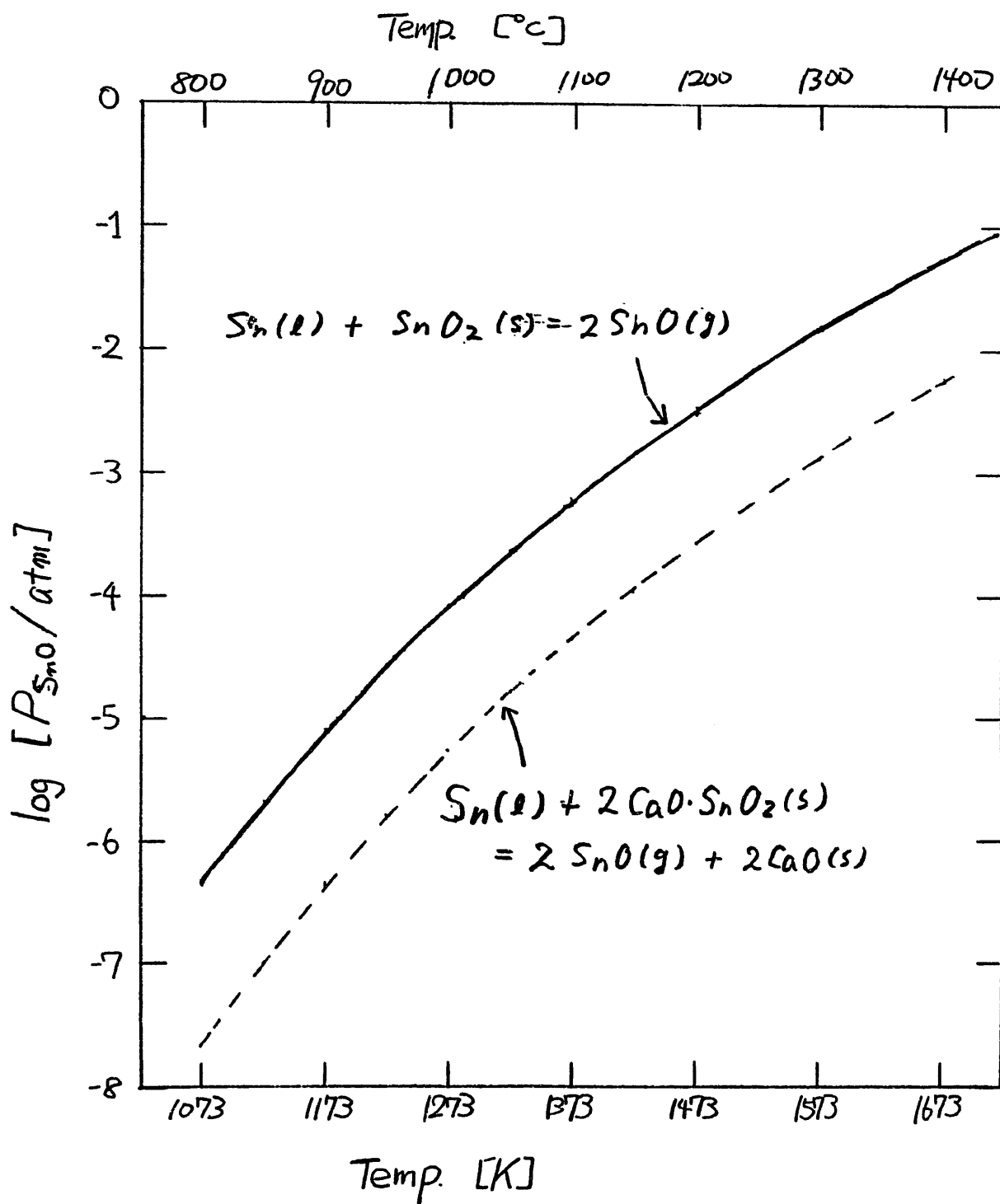


Fig.8 平衡 SnO 分圧と温度の関係

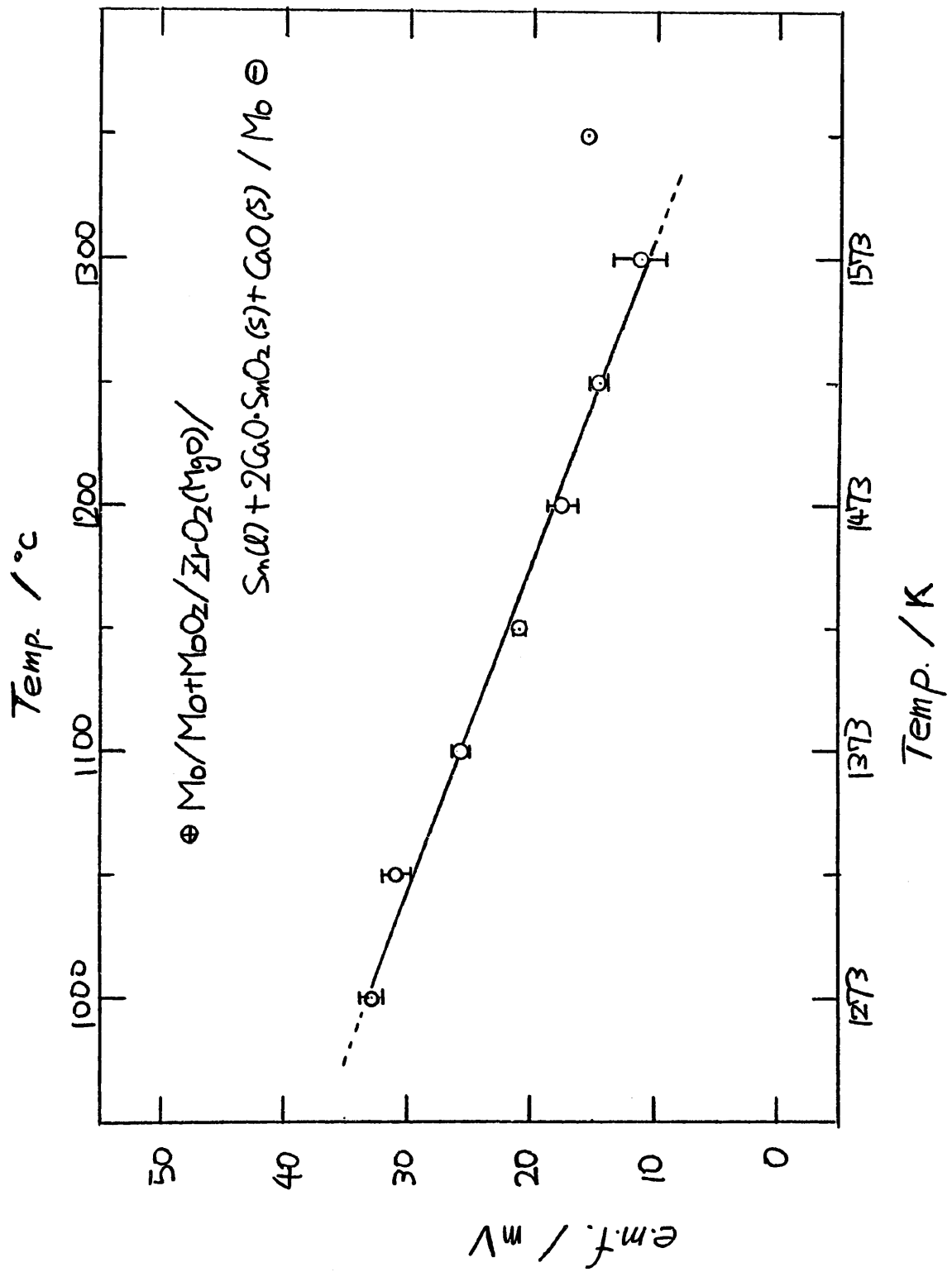


Fig.9 起電力と温度の関係 (cell(2'))

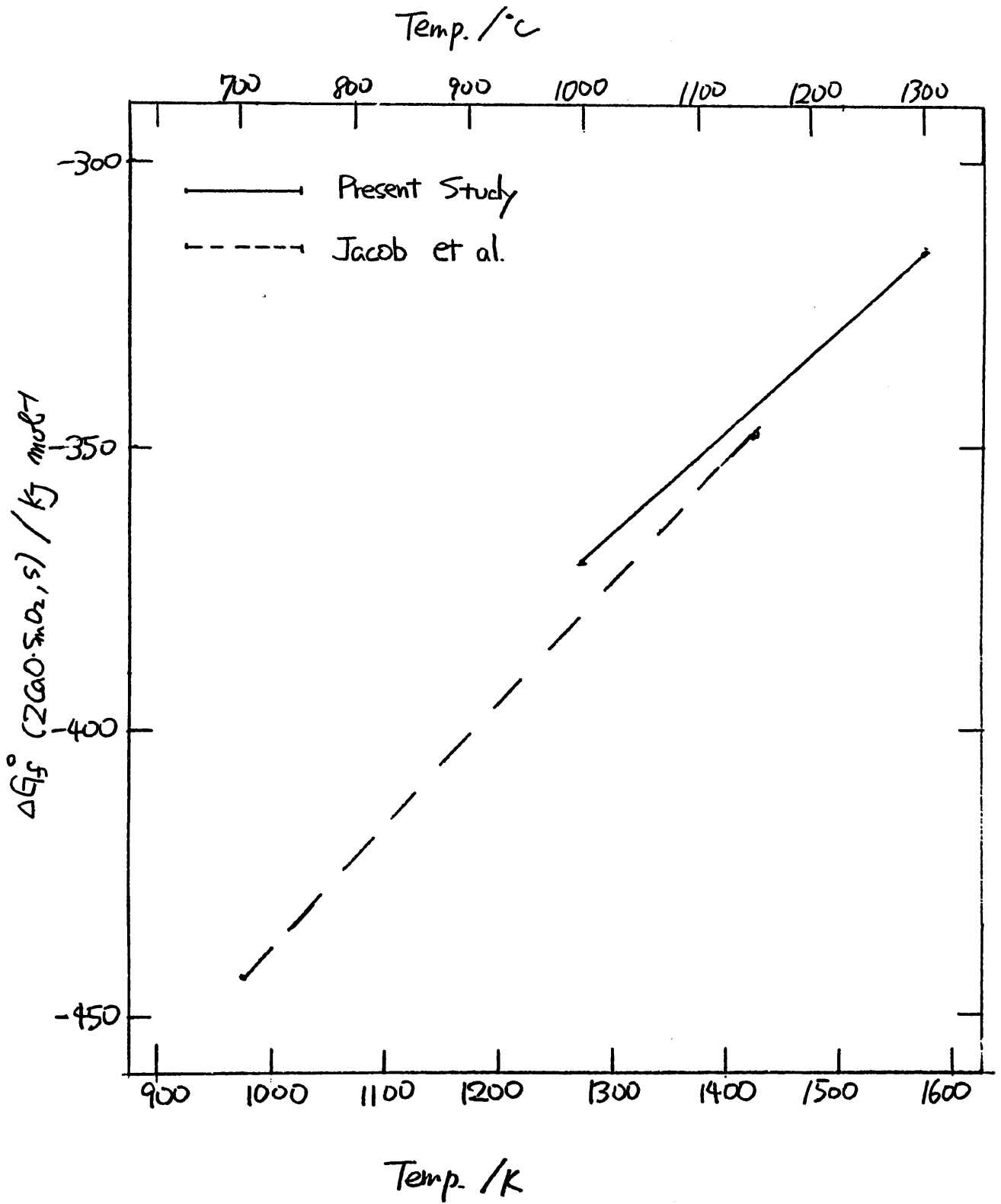


Fig.10 $\Delta G_f^\circ (2\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2)$ と温度の関係

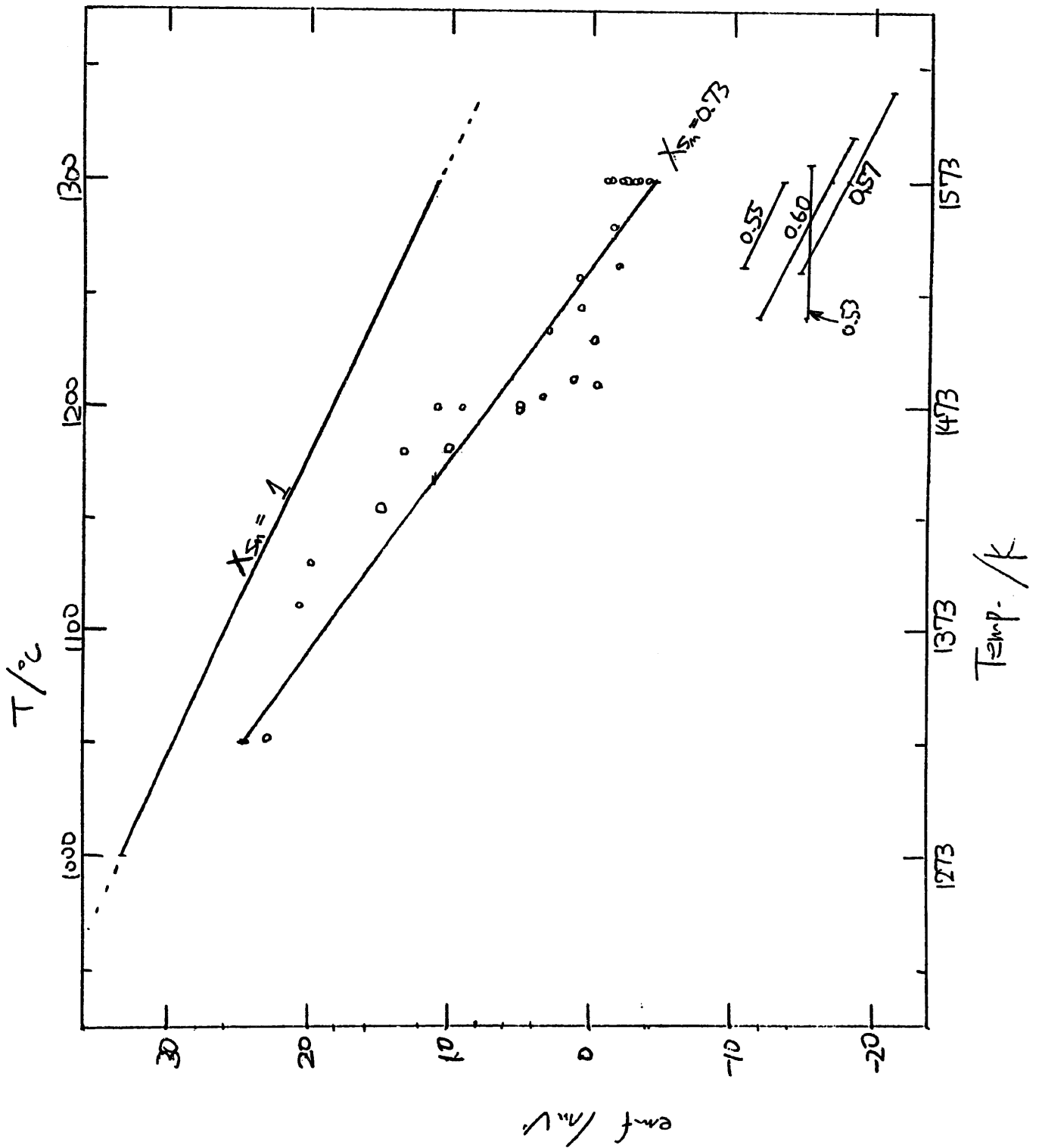


Fig.11 起電力と温度の関係 (cell(2))

□ 帰式 (B)

$$----- \frac{RT \ln \gamma_{Sn}}{(1-X_{Sn})^2} = (2840 \pm 1300) X_{Ru} - (6200 \pm 500)$$

□ 帰式 (A)

$$\frac{RT \ln \gamma_{Sn}}{(1-X_{Sn})^2} = -(10200 \pm 3600) + (15700 \pm 8800) X_{Ru}$$

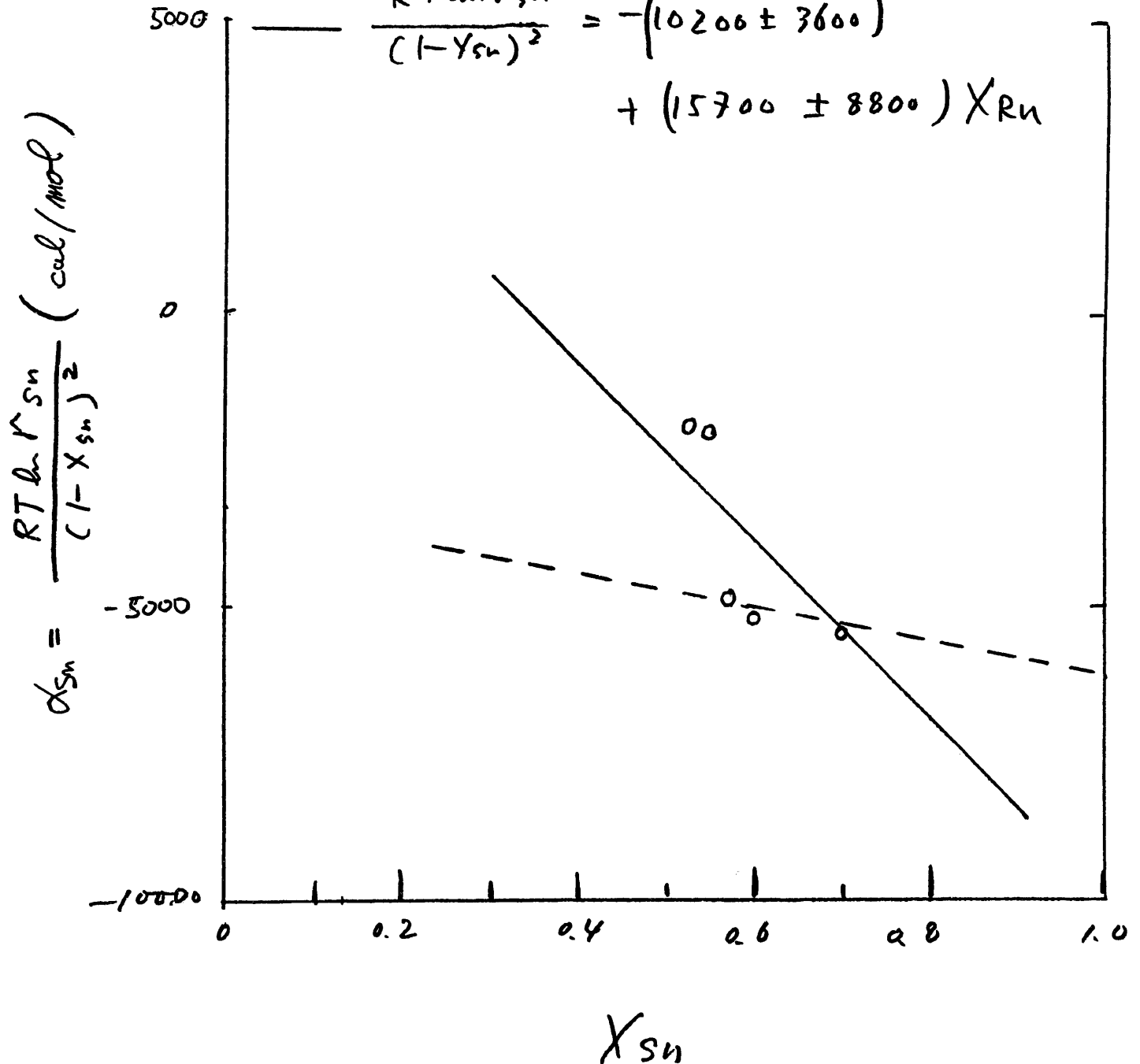


Fig.12 α_{Sn} と濃度の関係

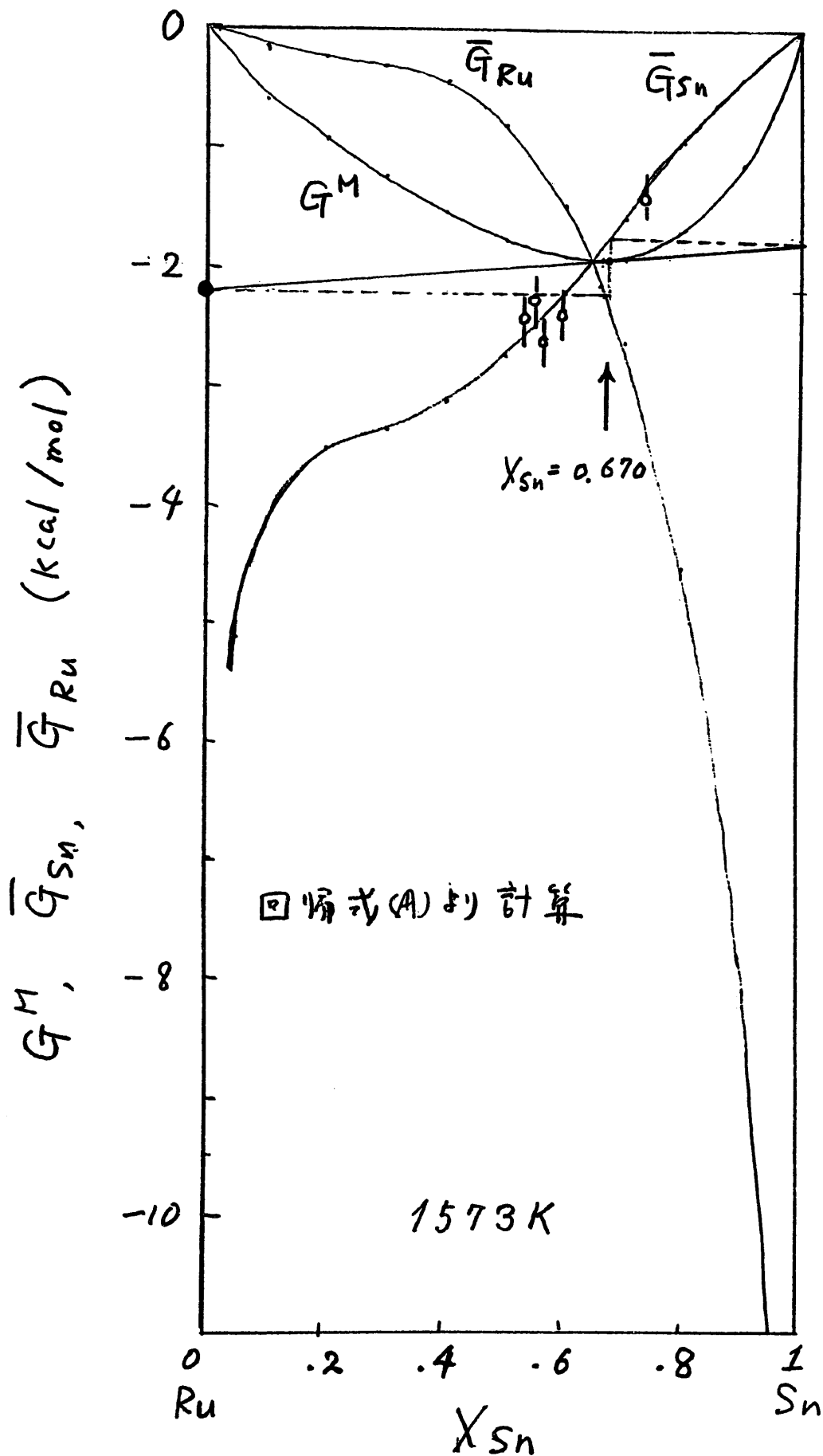


Fig.13 混合の自由エネルギー変化 (回帰式A)

\bar{G}_{Sn} 回歸式 (A)
Sub-regular model

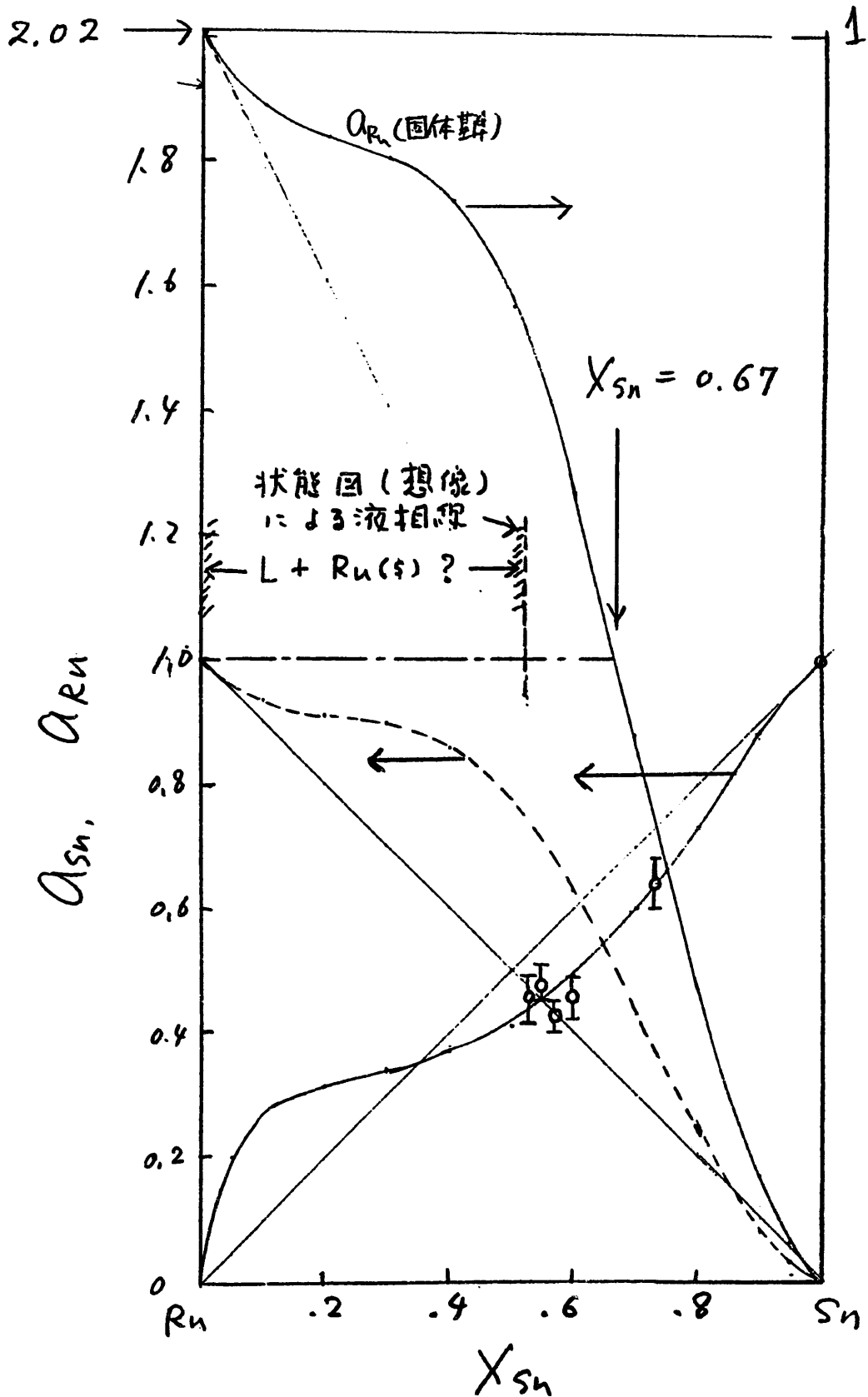


Fig.14 活量曲線 (回歸式A)

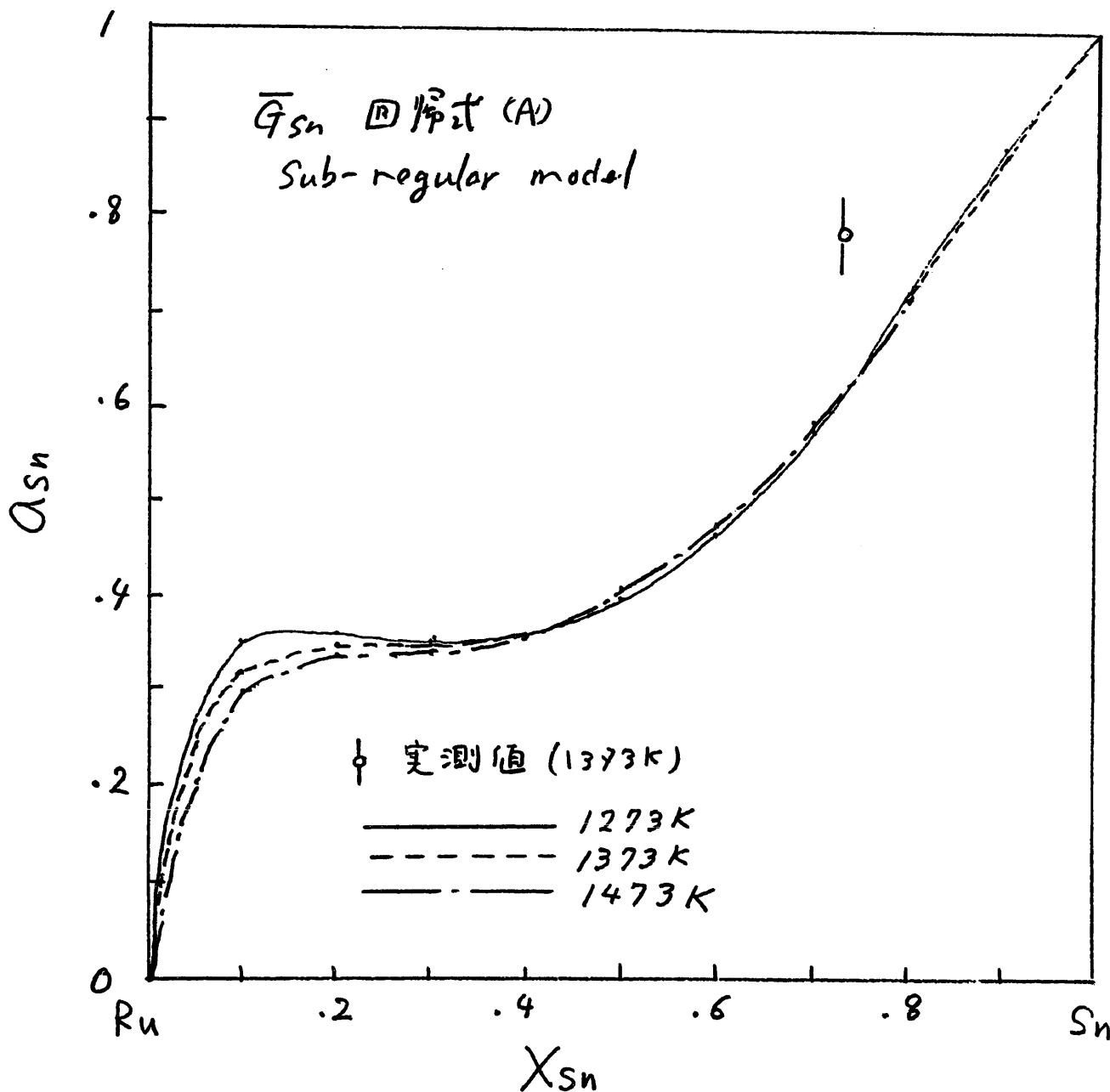


Fig.15 正則溶体モデルを用いて得られる Snの活量曲線 (回帰式A)

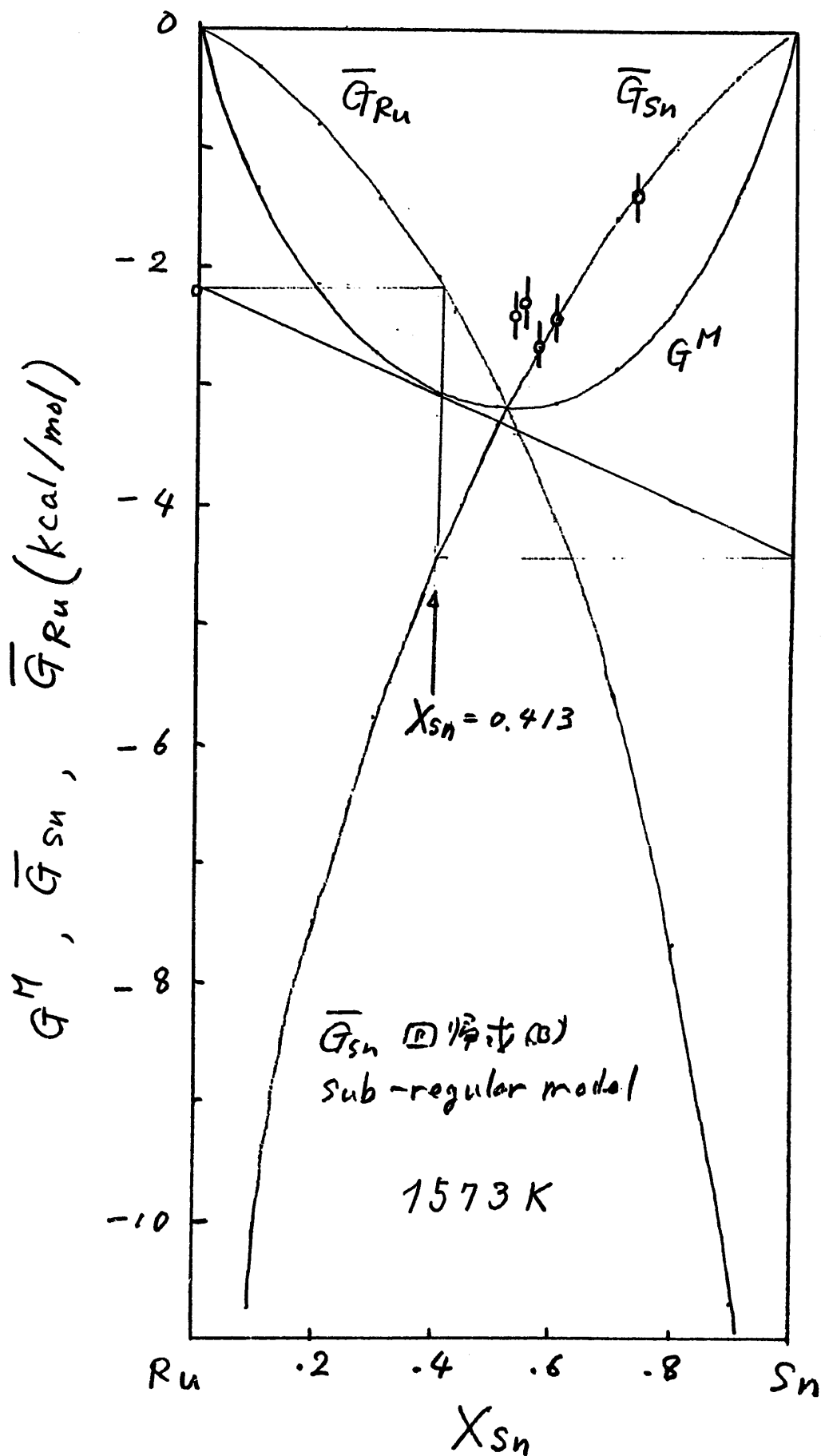


Fig.16 混合の自由エネルギー変化 (回歸式B)

\bar{G}_{Sn} 回歸式 (B)
Sub-regular model

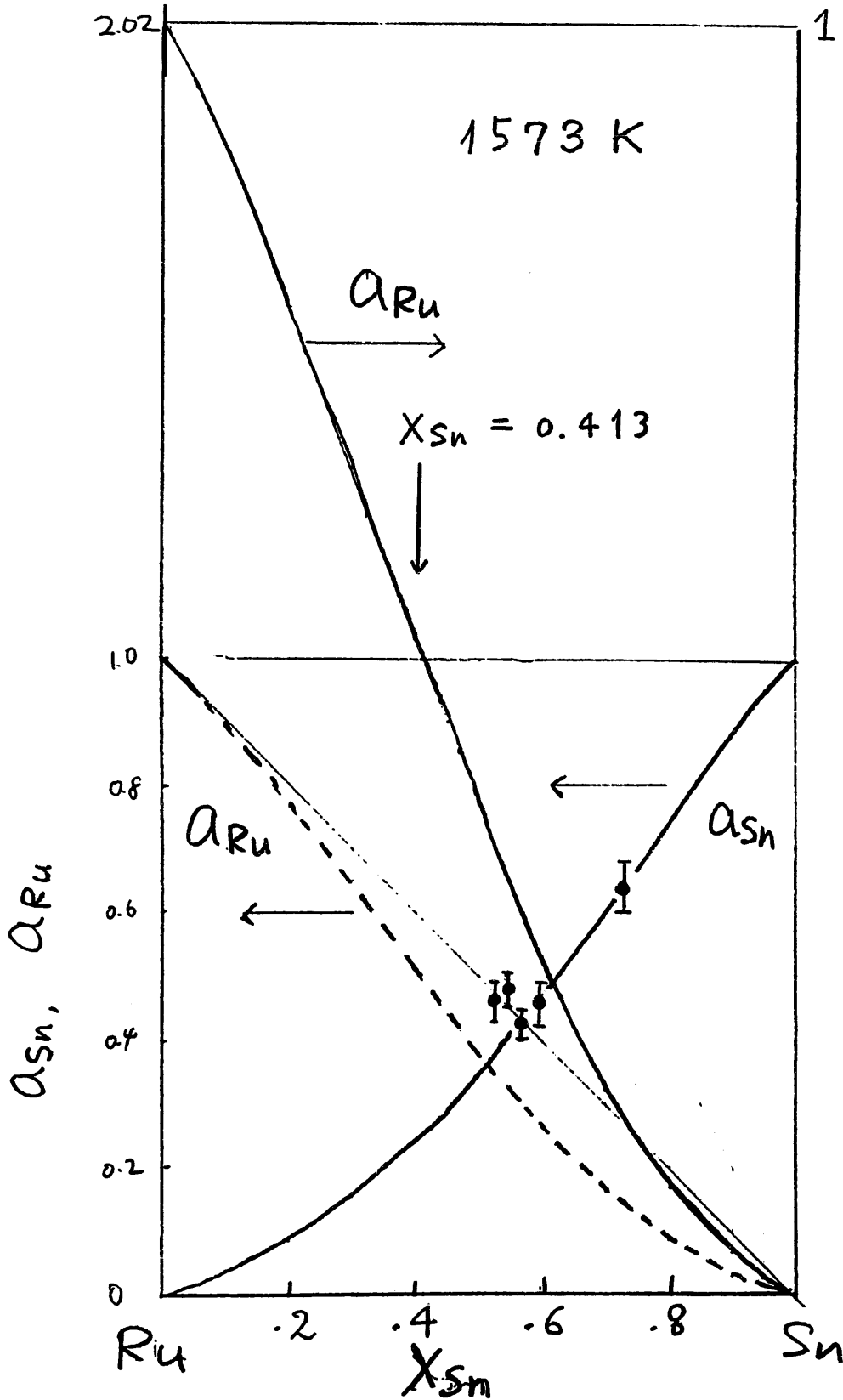


Fig.17 活量曲線 (回歸式B)

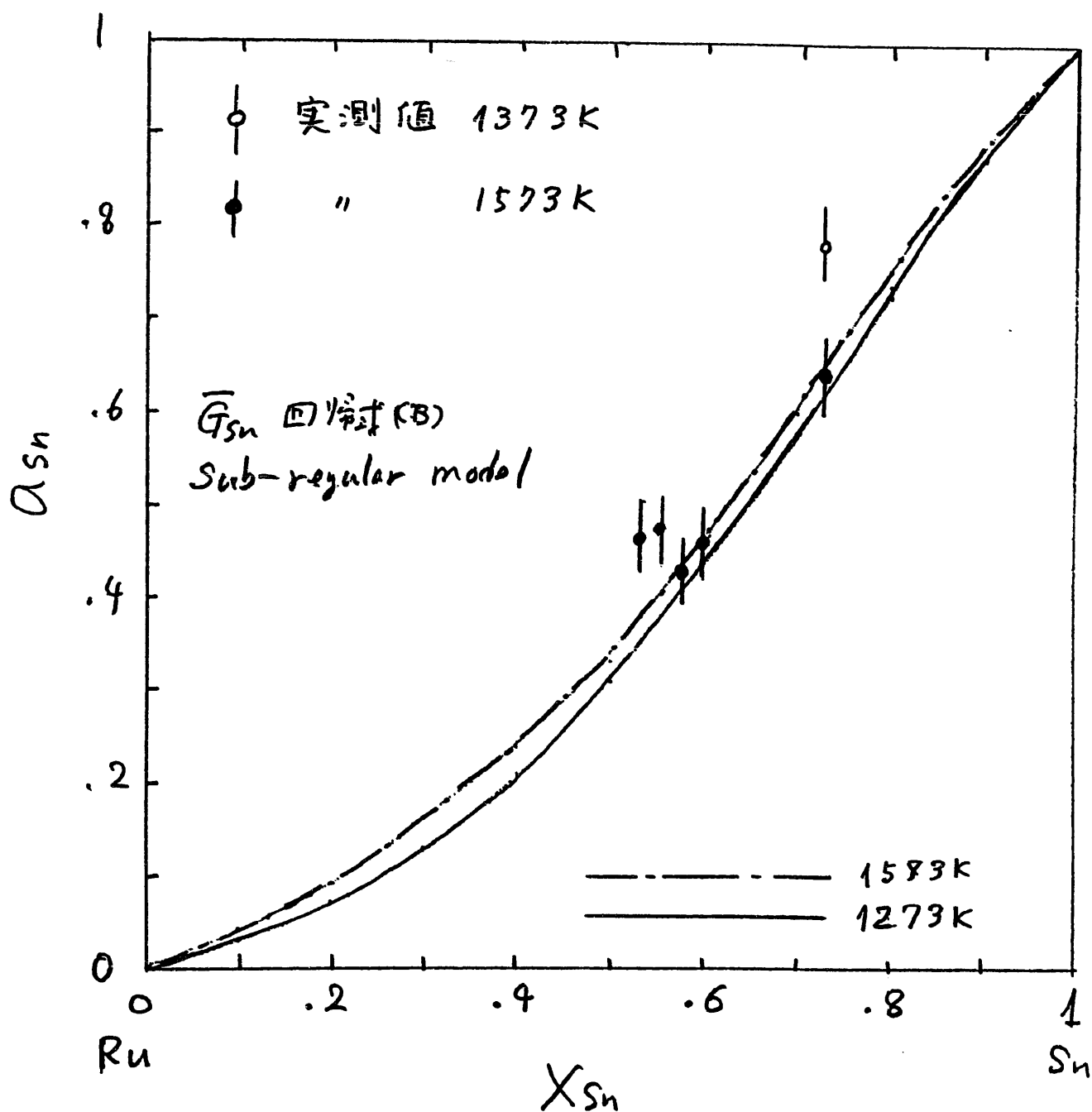


Fig.18 正則溶体モデルを用いて得られる Snの活量曲線 (回帰式B)

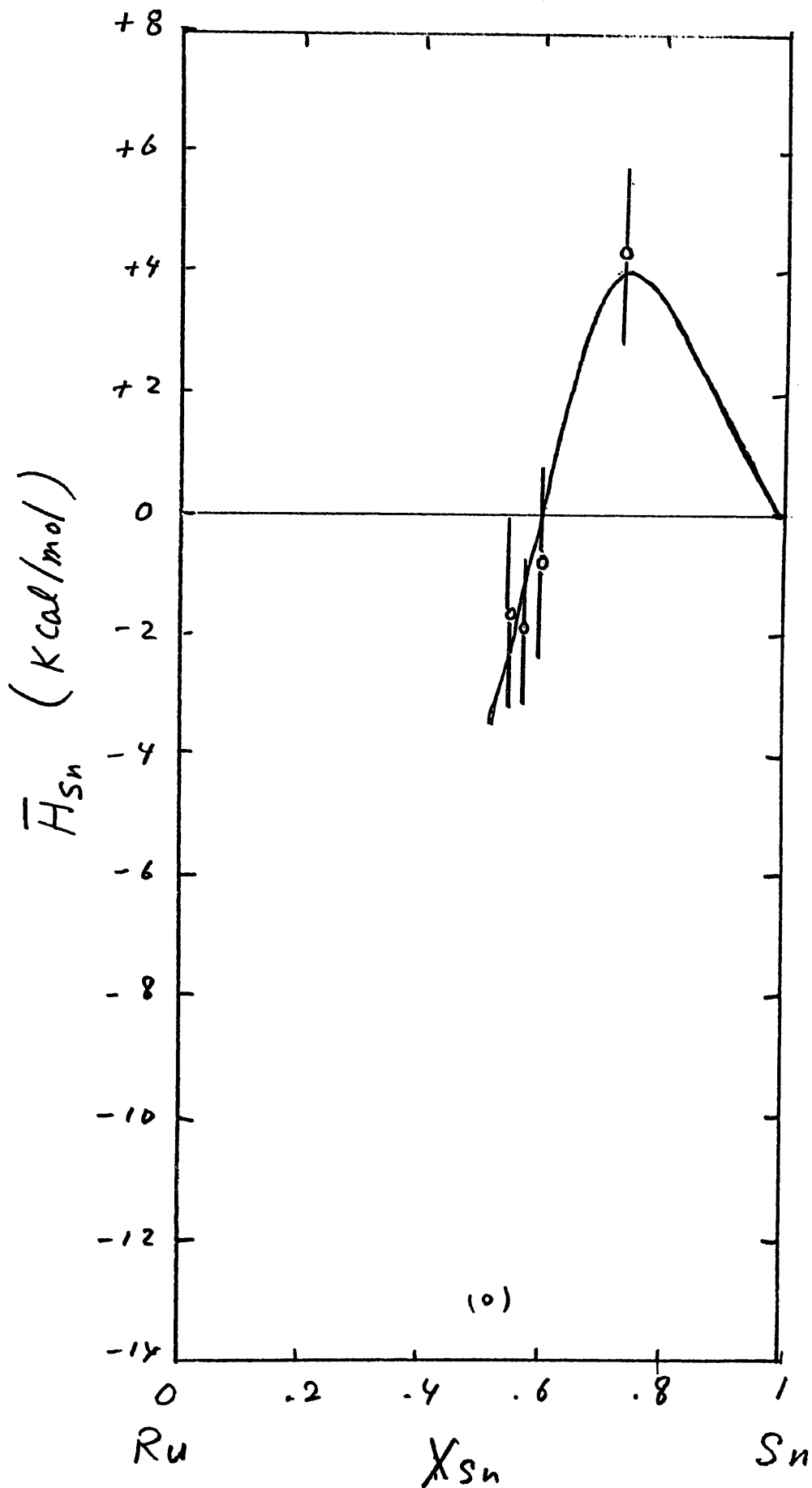


Fig.19 \bar{H}_{Sn} と濃度の関係

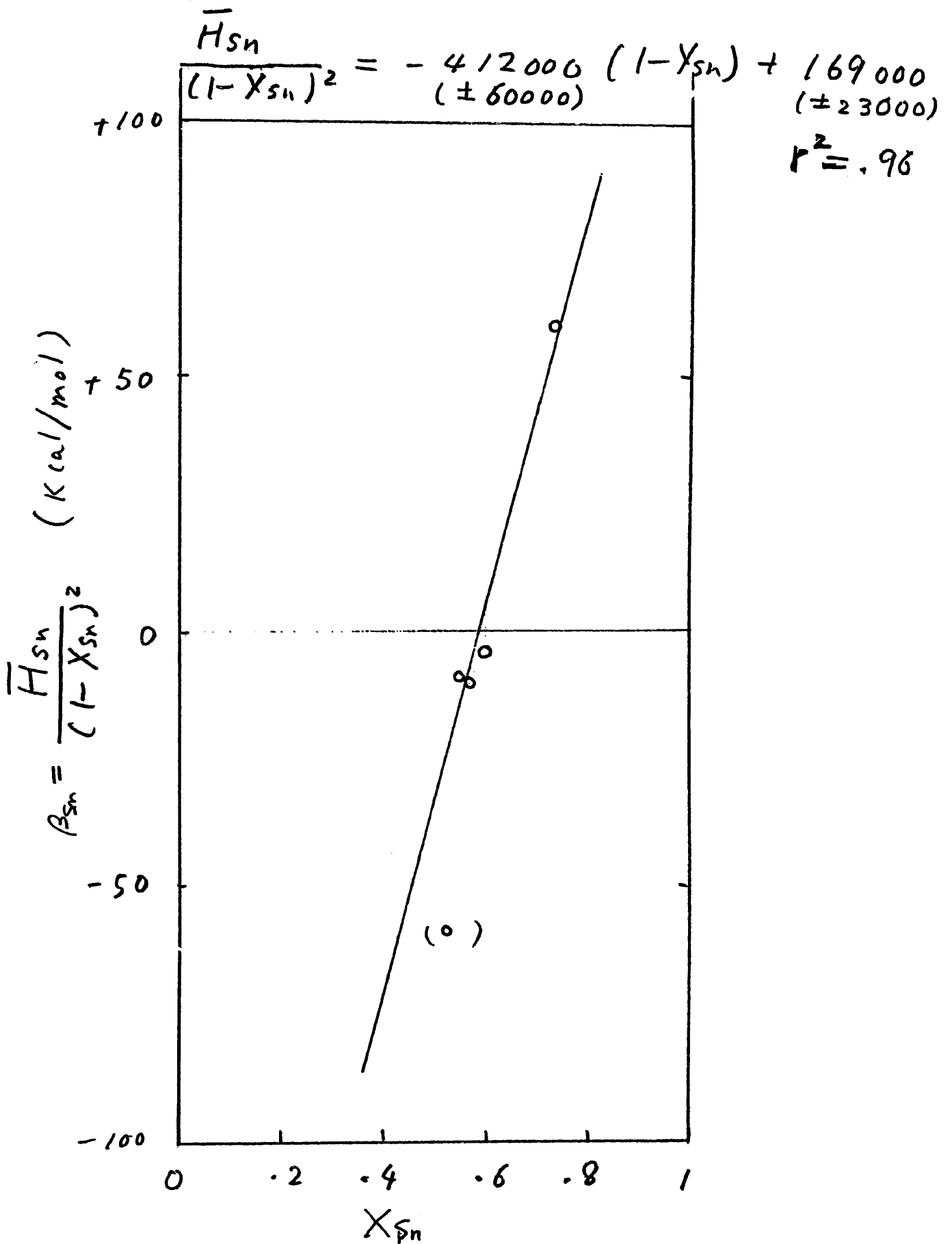


Fig.20 β_{Sn} と濃度の関係

\bar{G}_{Sn} の回帰式 (A)
 \bar{H}_{Sn} の " (C)

1573 K

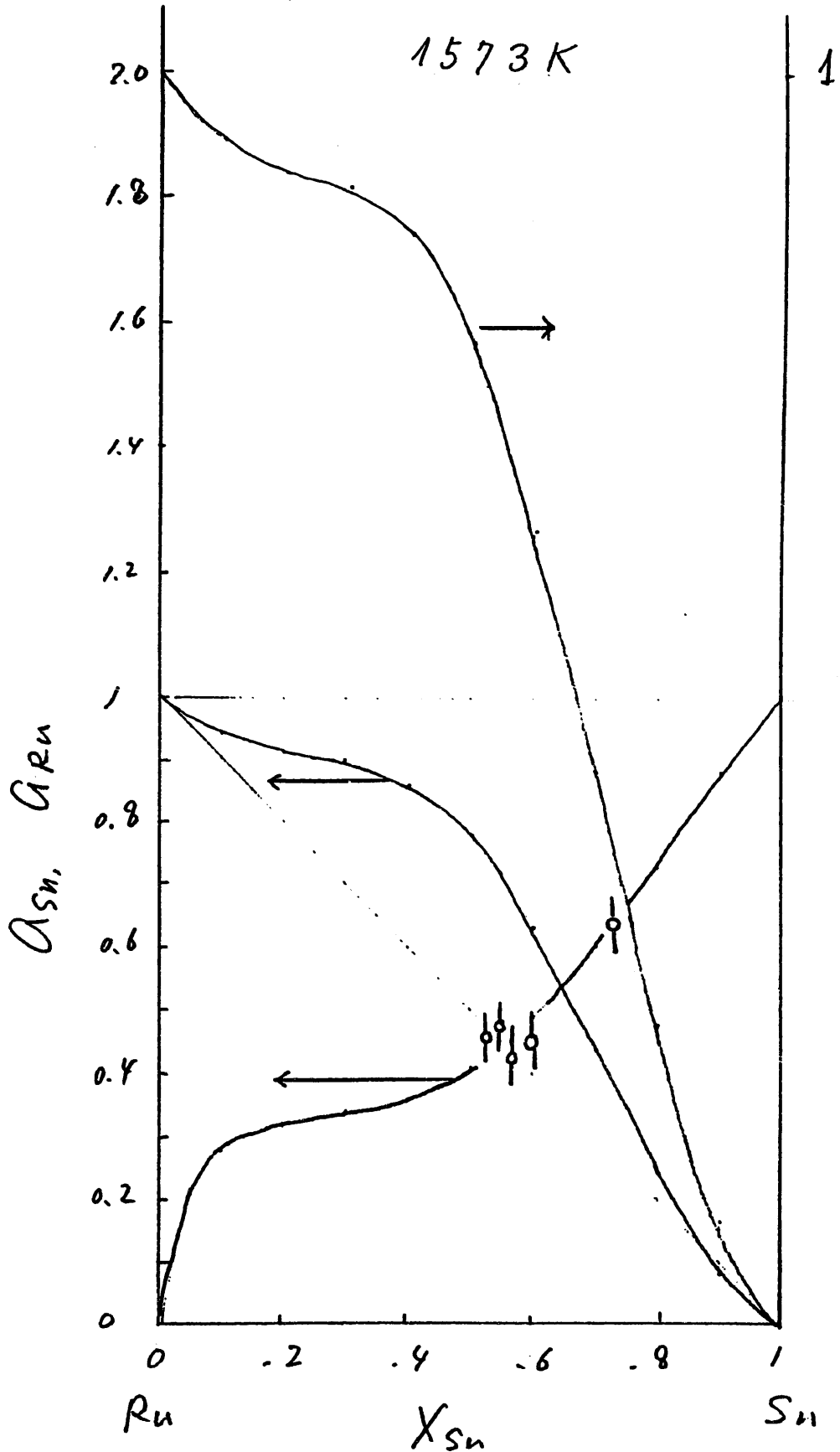


Fig.21 活量曲線 (1575K) (回帰式A, C)

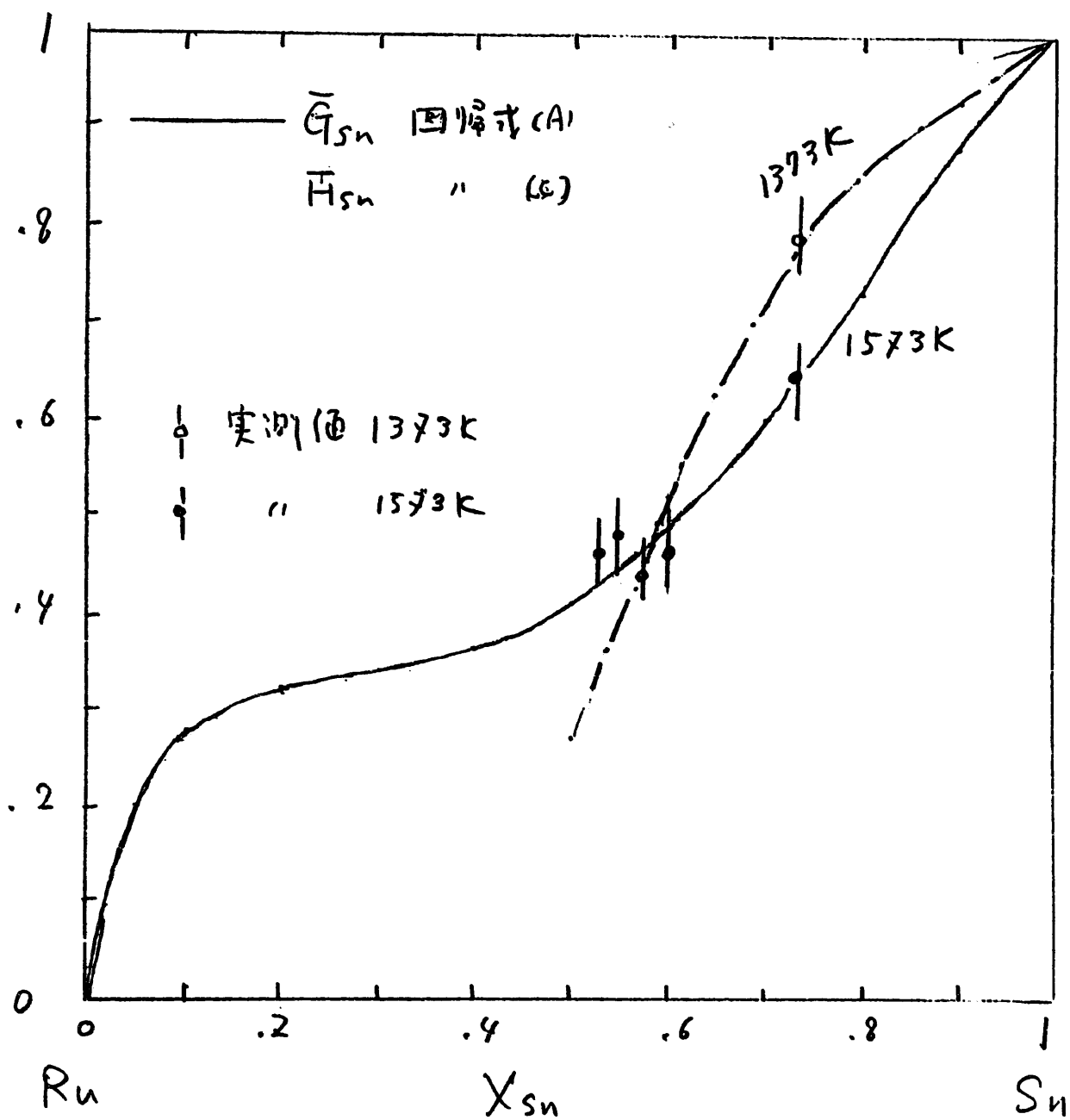


Fig.22 Snの活量曲線

\bar{G}_{Sn} 回帰式 (B)

\bar{H}_{Sn} " (C)

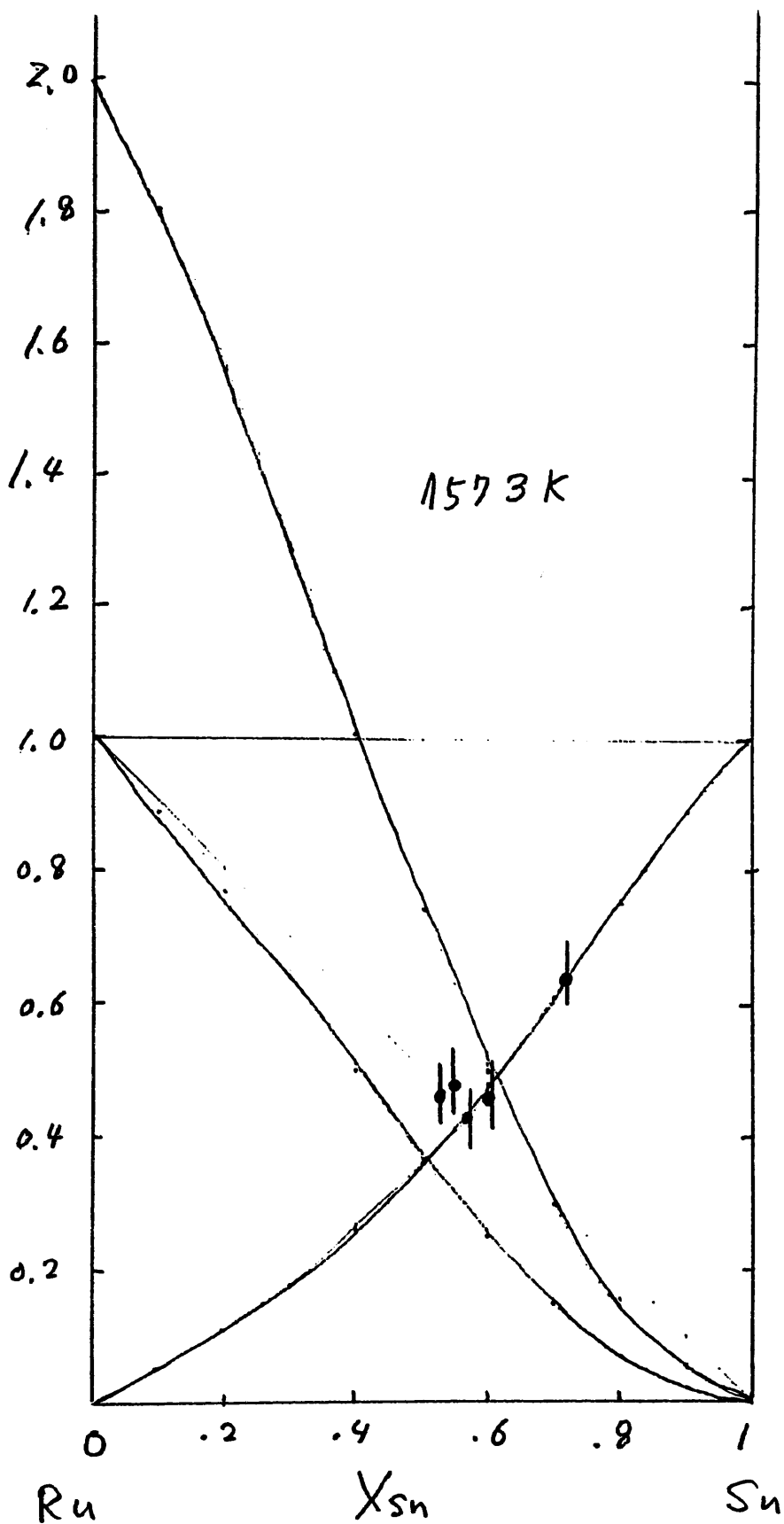


Fig.23 活量曲線 (1573K) (回帰式B, C)

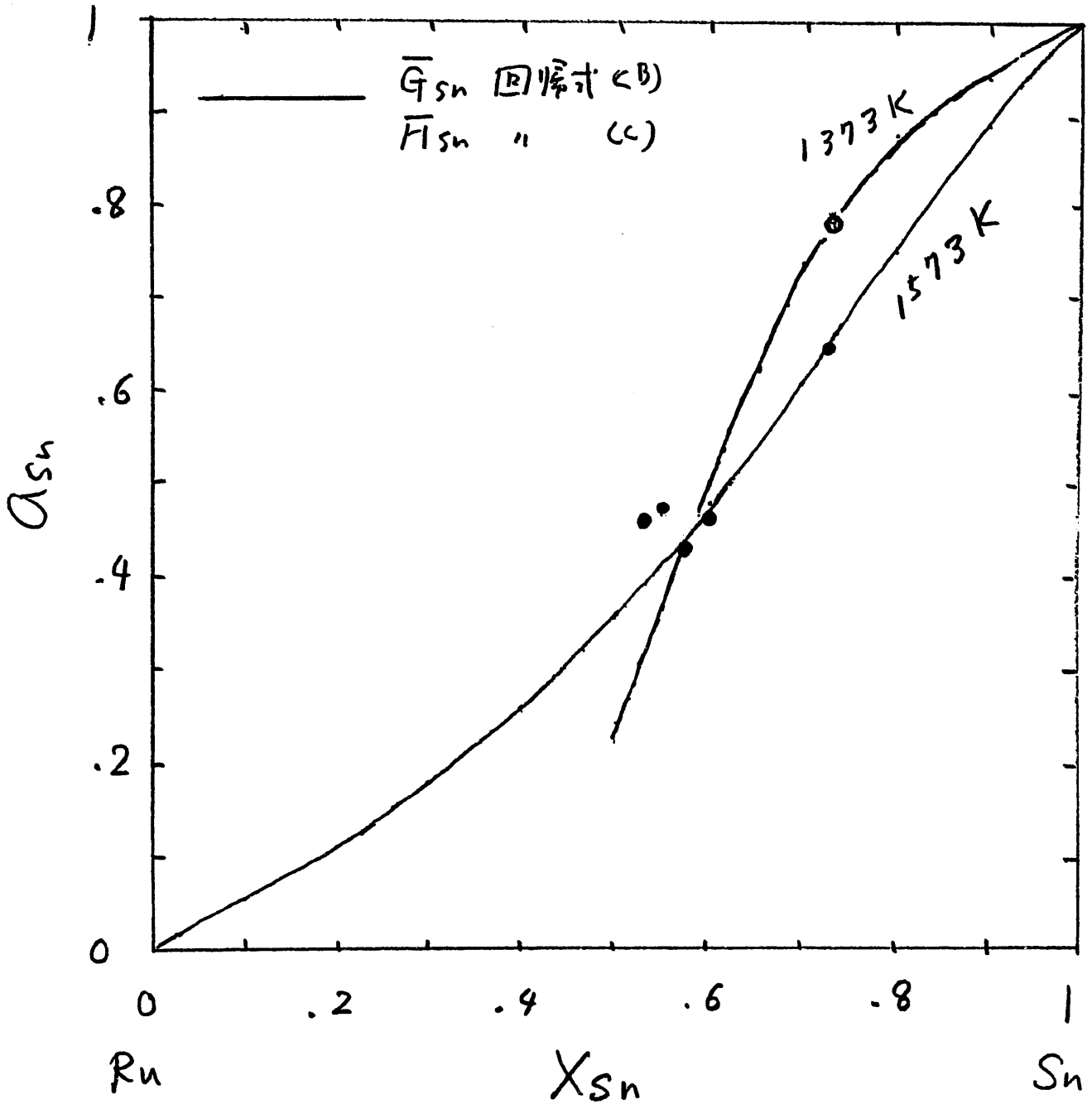


Fig.24 Snの活量曲線 (回帰式B, C)

_____ \bar{G}_{Sn} 回歸式(A) + Subreg.
 - - - - - " (B) "
 - . - . - . \bar{G}_{Sn} 回歸式(A) , \bar{H}_{Sn} 回歸式(C)
 - - - - - " (B) , "

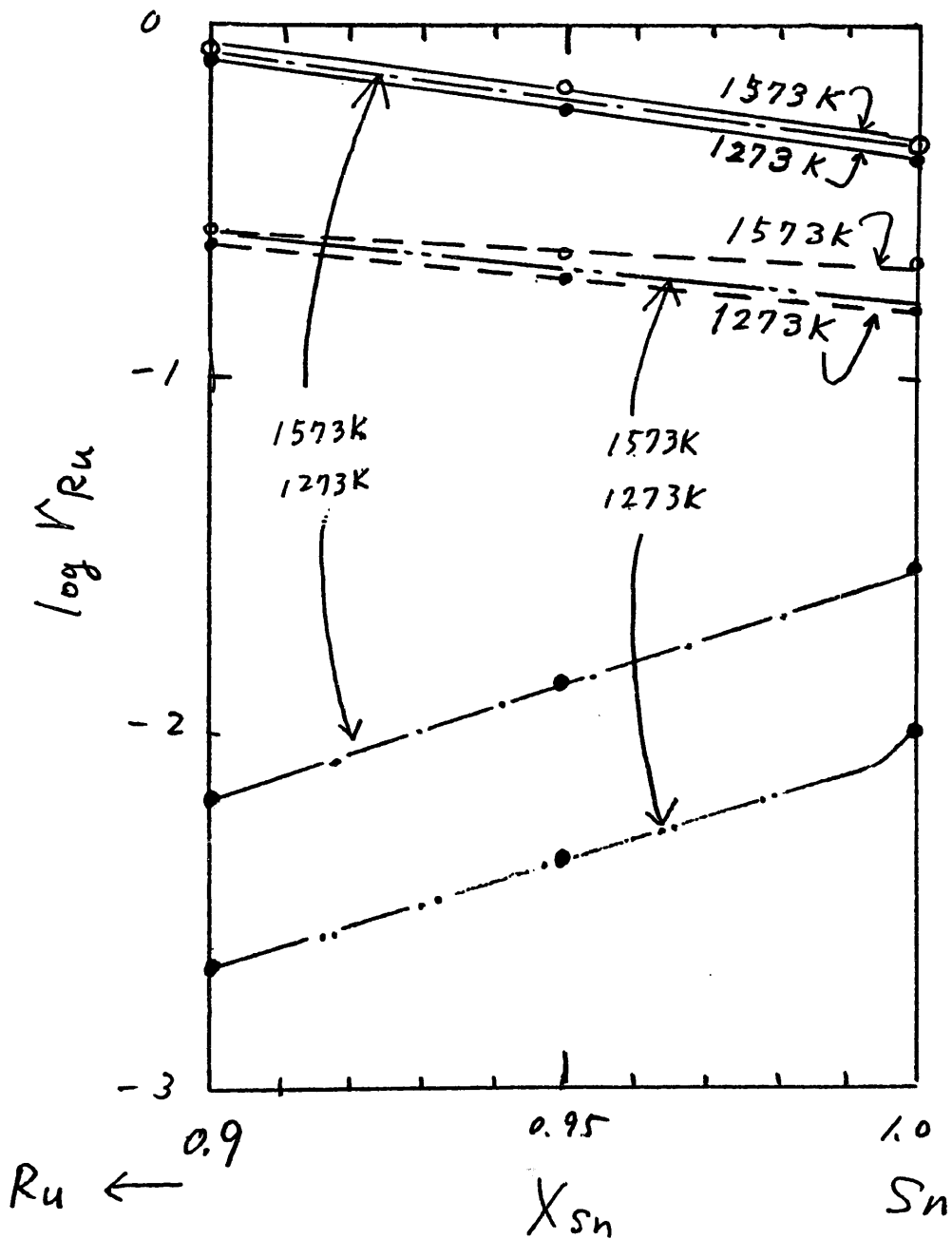


Fig.25 Snの活量係数

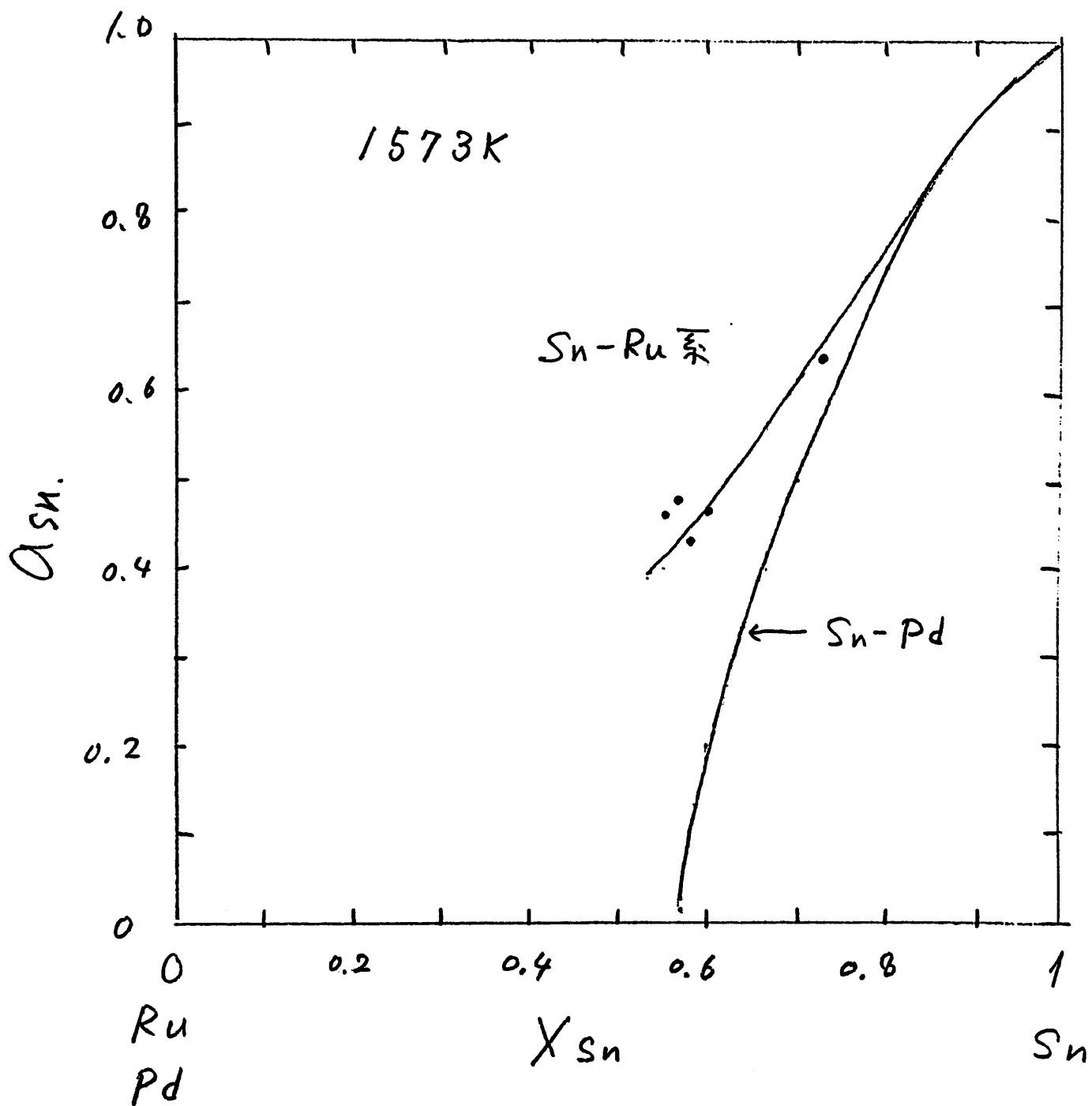


Fig.26 活量の比較

Table 1 用いた試薬 (Sn, CaCO₃, SnO₂) の不純物

	Cu	Pb	Sb	Bi	Fe	アルカリ	塩素	硫酸根	磷酸根	重金属	As	Al	Ba	N
Sn	0.05	0.01	0.01	0.003	0.005									
CaCO ₃					0.001	0.01	0.005	0.01	0.002	0.001	0.0001	0.002	0.005	0.03
SnO ₂						0.1	0.02	0.01						

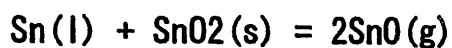
wt%

Table 2 実験結果 (cell (1°))



温度 (°C)	温度 (K)	起電力 (mV)	酸素分圧 (atm)
696	969	-101.7 ± 0.7	(5.98 ± 0.0) × 10 ⁻²³
750	1023	-103.4 ± 0.4	(2.62 ± 0.25) × 10 ⁻²²
799	1072	-111.5 ± 2.7	(5.80 ± 1.30) × 10 ⁻²⁰
851	1124	-114.8 ± 1.0	(1.14 ± 0.16) × 10 ⁻¹⁸
896	1169	-117.9 ± 1.4	(1.27 ± 0.27) × 10 ⁻¹⁷
949	1222	-124.3 ± 0.8	(1.64 ± 0.12) × 10 ⁻¹⁶
1001	1274	-127.4 ± 1.3	(1.63 ± 0.26) × 10 ⁻¹⁵
1030	1303	-128.9 ± 1.6	(5.43 ± 0.33) × 10 ⁻¹⁵
1050	1323	-130.7 ± 0.7	(1.24 ± 0.50) × 10 ⁻¹⁴
1059	1332	-130.4 ± 0.4	(1.64 ± 0.02) × 10 ⁻¹²
1102	1375	-114.2 ± 5.3	(4.17 ± 0.57) × 10 ⁻¹³

Table 3 SnOの平衡蒸気圧



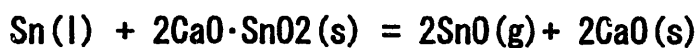
Temp (°C)	T (K)	ΔG° (KJ/mol)	平衡定数 log K	log P(SnO)
800	1073	259.323	-12.625	-6.312
850	1123	243.969	-11.348	-5.674
900	1173	228.704	-10.185	-5.092
950	1223	213.526	-9.120	-4.560
1000	1273	198.432	-8.142	-4.071
1050	1323	183.420	-7.242	-3.621
1100	1373	168.486	-6.410	-3.205
1150	1423	153.627	-5.639	-2.820
1200	1473	138.843	-4.924	-2.462
1250	1523	124.129	-4.257	-2.129
1300	1573	109.484	-3.636	-1.818
1350	1623	94.905	-3.055	-1.527
1400	1673	80.389	-2.510	-1.255
1450	1723	65.936	-1.999	-0.999
1500	1773	51.542	-1.519	-0.759

Table 4 実験結果 (cell (2°))

 $\oplus \text{Mo/Mo} + \text{MoO}_2 / \text{ZrO}_2(\text{MgO}) / \{\text{Sn}\} + 2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 + \text{CaO/Mo} \ominus$

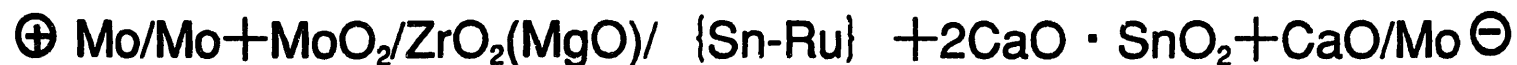
温度 (°C)	温度 (K)	起電力 (mV)	酸素分圧 (atm)
1002	1275	32.7 ± 0.7	(5.13 ± 0.20) × 10 ⁻¹⁷
1050	1323	30.8 ± 1.2	(4.23 ± 0.23) × 10 ⁻¹⁵
1100	1373	25.4 ± 0.7	(3.50 ± 0.22) × 10 ⁻¹⁴
1149	1422	21.3 ± 0.5	(2.39 ± 0.15) × 10 ⁻¹³
1201	1474	17.5 ± 1.2	(1.52 ± 0.12) × 10 ⁻¹²
1251	1523	14.5 ± 0.9	(7.71 ± 0.47) × 10 ⁻¹³
1302	1575	11.3 ± 2.2	(3.81 ± 0.50) × 10 ⁻¹²
1350	1623	15	1.26 × 10 ⁻¹⁰

Table 5 SnOの平衡蒸気圧



Temp (°C)	T [K]	ΔG kJ	平衡定数	
			log K	log P(SnO)
800	1073	314.374	-15.305	-7.652
850	1123	299.945	-13.952	-6.976
900	1173	285.605	-12.719	-6.359
950	1223	271.352	-11.590	-5.795
1000	1273	257.183	-10.553	-5.277
1050	1323	243.096	-9.598	-4.799
1100	1373	229.087	-8.716	-4.358
1150	1423	215.153	-7.898	-3.949
1200	1473	201.294	-7.138	-3.569
1250	1523	187.505	-6.431	-3.216
1300	1573	173.785	-5.771	-2.886
1350	1623	160.131	-5.154	-2.577
1400	1673	146.540	-4.575	-2.288
1450	1723	133.012	-4.033	-2.016
1500	1773	119.543	-3.522	-1.761

Table 6 実験結果 (cell (2))



X_{Sn}	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	温度 (K)	起電力 (mV)	酸素分圧 (atm)	$[E/\text{mV}] = A + B[T/\text{K}]$	r^2
0.53	1302	1575	-16.46 \pm 1.86	$(8.78 \pm 0.35) \times 10^{-11}$	(-12.75 ± 28.5)	0.0007
	1283	1556	-14.76 \pm 1.82	$(4.88 \pm 0.47) \times 10^{-11}$	$-(0.0017 \pm 0.018) T$	
	1261	1534	-14.36	2.55×10^{-11}	$1513 \leq T \leq 1575$	
	1240	1513	-16.38 \pm 0.28	$(1.26 \pm 0.01) \times 10^{-11}$		
0.55	1305	1578	-14.04 \pm 0.46	$(8.75 \pm 0.13) \times 10^{-11}$	(109.1 ± 14.3)	0.879
	1283	1556	-13.01 \pm 0.37	$(4.65 \pm 0.14) \times 10^{-11}$	$-(0.0782 \pm 0.0092) T$	
	1261	1534	-10.57 \pm 0.41	$(2.30 \pm 0.11) \times 10^{-11}$	$1534 \leq T \leq 1578$	
0.57	1341	1614	-21.6	2.89×10^{-10}		0.949
	1322	1595	-19.42	9.3×10^{-11}	(108.5 ± 10.3)	
	1302	1575	-17.97 \pm 0.68	$(9.11 \pm 0.18) \times 10^{-11}$	$-(0.0804 \pm 0.0066) T$	
	1282	1555	-16.44 \pm 0.59	$(5.01 \pm 0.15) \times 10^{-11}$	$1535 \leq T \leq 1614$	
	1262	1535	-15.06 \pm 0.47	$(2.69 \pm 0.39) \times 10^{-11}$		
0.60	1323	1596	-17.61 \pm 0.92	$(1.59 \pm 0.11) \times 10^{-10}$		0.651
	1301	1574	-17.21 \pm 0.76	$(8.68 \pm 0.48) \times 10^{-11}$	(121.4 ± 15.2)	
	1282	1555	-15.85 \pm 1.38	$(4.92 \pm 0.31) \times 10^{-11}$	$-(0.087 \pm 0.009) T$	
	1261	1534	-13.96 \pm 1.13	$(2.52 \pm 0.19) \times 10^{-11}$	$1515 \leq T \leq 1596$	
	1242	1515	-10.72 \pm 2.26	$(1.29 \pm 0.01) \times 10^{-11}$		

Table 6 (続き) 実験結果 (cell (2))

⊕ Mo/Mo+MoO₂/ZrO₂(MgO)/ {Sn-Ru} +2CaO · SnO₂+CaO/Mo⊖

X_{Sn}	温度 (°C)	温度 (K)	起電力 (mV)	酸素分圧 (atm)	$[E/mV] = A + B[T/K]$	r^2
0.73	1301	1574	-2.49±1.63	(5.63±0.27) × 10 ⁻¹¹		
	1279	1552	-1.76	2.79 × 10 ⁻¹¹		
	1256	1529	0.73	1.39 × 10 ⁻¹¹		
	1251	1524	-2.05	1.31 × 10 ⁻¹¹		
	1245	1518	0.27	1.02 × 10 ⁻¹²		
	1233	1506	3.11	6.48 × 10 ⁻¹²		
	1231	1504	-0.30	6.77 × 10 ⁻¹²		
	1229	1502	-0.54	6.42 × 10 ⁻¹²		
	1212	1485	1.48	3.55 × 10 ⁻¹²	(176.3±13.1)	0.973
	1210	1483	3.08	3.17 × 10 ⁻¹²	- (0.1147±0.0085) T	
	1204	1477	3.61	2.58 × 10 ⁻¹²	1324 ≤ T ≤ 1574	
	1201	1474	4.52	2.28 × 10 ⁻¹²		
	1200	1473	10.92	1.8 × 10 ⁻¹²		
	1193	1466	5.13	1.73 × 10 ⁻¹²		
	1180	1452	13.26	8.71 × 10 ⁻¹³		
	1172	144	10.00	7.41 × 10 ⁻¹³		
	1154	1427	15.11	5.58 × 10 ⁻¹³		
	1132	1405	19.95	1.35 × 10 ⁻¹³		
	1109	1382	21.43	1.15 × 10 ⁻¹³		
	1051	1324	23.17	1.28 × 10 ⁻¹⁴		

Table 7 α 関数の回帰式 ((A)式) から求めた活量 (1573K)

temp (k)	X(Sn)	X(Ru)	RT ln a(Sn) (cal/mol)	log a(Sn)	a(Sn)	RT ln a(Ru) (cal/mol)	log a(Ru)	a(Ru) 液体基準	a(Ru) 固体基準
1573	1.00	0.00	0.0	0.000	1.0000	0.0	0.000	0.0000	0.0000
1573	0.99	0.01	-32.4	-0.005	0.9897	-16543.1	-2.299	0.0050	0.0101
1573	0.95	0.05	-183.9	-0.026	0.9429	-10775.7	-1.497	0.0318	0.0642
1573	0.90	0.10	-415.6	-0.058	0.8755	-7828.6	-1.088	0.0817	0.1648
1573	0.80	0.20	-979.8	-0.136	0.7309	-4524.8	-0.629	0.2351	0.4744
1573	0.70	0.30	-1608.9	-0.224	0.5976	-2606.7	-0.362	0.4343	0.8764
1573	0.60	0.40	-2223.8	-0.309	0.4909	-1449.1	-0.201	0.6290	1.2693
1573	0.50	0.50	-2754.0	-0.383	0.4143	-791.5	-0.110	0.7763	1.5665
1573	0.40	0.60	-3144.7	-0.437	0.3656	-465.4	-0.065	0.8616	1.7388
1573	0.30	0.70	-3376.0	-0.469	0.3395	-337.2	-0.047	0.8977	1.8116
1573	0.20	0.80	-3520.0	-0.489	0.3242	-289.0	-0.040	0.9117	1.8397
1573	0.10	0.90	-4013.5	-0.558	0.2769	-211.5	-0.029	0.9346	1.8860
1573	0.05	0.95	-5108.0	-0.710	0.1951	-128.9	-0.018	0.9596	1.9365
1573	0.01	0.99	-9157.0	-1.272	0.0534	-30.1	-0.004	0.9904	1.9987
1573	0.00	1.00	0.0	0.000	0.0000	0.0	0.000	1.0000	2.0180

Table 8 α 関数の回帰式 ((B)式) から求めた活量 (1573K)

temp (k)	X(Sn)	X(Ru)	RT ln a(Sn) (cal/mol)	log a(Sn)	a(Sn)	RT ln a(Ru) (cal/mol)	log a(Ru)	a(Ru) 液体基準	a(Ru) 固体基準
1573	1.00	0.00	0.0	0.000	1.0000	0.0	0.000	0.0000	0.0000
1573	0.99	0.01	-32.0	-0.004	0.9898	-19050.7	-2.647	0.0023	0.0045
1573	0.95	0.05	-175.5	-0.024	0.9454	-13549.1	-1.883	0.0131	0.0264
1573	0.90	0.10	-388.5	-0.054	0.8831	-10838.6	-1.506	0.0312	0.0629
1573	0.80	0.20	-922.7	-0.128	0.7444	-7726.1	-1.074	0.0844	0.1703
1573	0.70	0.30	-1596.1	-0.222	0.6001	-5687.8	-0.790	0.1620	0.3270
1573	0.60	0.40	-2406.8	-0.334	0.4630	-4175.8	-0.580	0.2629	0.5305
1573	0.50	0.50	-3361.5	-0.467	0.3411	-3006.5	-0.418	0.3821	0.7712
1573	0.40	0.60	-4482.5	-0.623	0.2383	-2088.8	-0.290	0.5126	1.0344
1573	0.30	0.70	-5827.0	-0.810	0.1550	-1366.1	-0.190	0.6459	1.3034
1573	0.20	0.80	-7544.3	-1.048	0.0895	-797.8	-0.111	0.7747	1.5634
1573	0.10	0.90	-10148.5	-1.410	0.0389	-351.5	-0.049	0.8936	1.8033
1573	0.05	0.95	-12523.9	-1.740	0.0182	-165.5	-0.023	0.9484	1.9139
1573	0.01	0.99	-17714.7	-2.462	0.0035	-31.6	-0.004	0.9899	1.9977
1573	0.00	1.00	0.0	0.000	0.0000	0.0	0.000	1.0000	2.0180

Table 9 回帰式 (A)、(C) から計算した結果

X_{Sn}	T=1573K			T=1373K
	a_{Sn}	$a_{\text{Sn(liquid)}}$	$a_{\text{Sn(solid)}}$	a_{Sn}
1.00	1	0	0	1
0.99	0.990	0.050	0.010	0.990
0.95	0.943	0.031	0.064	0.959
0.90	0.875	0.081	0.164	0.929
0.80	0.730	0.235	0.475	0.858
0.70	0.596	0.435	0.879	0.721
0.60	0.489	0.630	1.270	0.505
0.50	0.413	0.778	1.571	0.268
0.40	0.364	0.864	1.745	0.098
0.30	0.339	0.899	1.820	0.022
0.20	0.321	0.913	1.840	0.003
0.10	0.278	0.935	1.890	~0
0.05	0.195	0.960	1.990	~0
0.01	0.054	0.990	2.050	~0
0.00	0	1	2.070	~0

Table 10 回帰式 (B)、(C) から計算した結果

X_{Sn}	T=1573K			T=1373K
	a_{Sn}	$a_{Sn(liquid)}$	$a_{Sn(solid)}$	a_{Sn}
1.00	1	0	0.004	1
0.99	0.990	0.002	0.022	0.991
0.95	0.946	0.011	0.022	0.963
0.90	0.885	0.026	0.053	0.939
0.80	0.751	0.074	0.149	0.882
0.70	0.613	0.147	0.297	0.741
0.60	0.482	0.246	0.497	0.497
0.50	0.364	0.366	0.739	0.237
0.40	0.263	0.560	1.010	0.071
0.30	0.175	0.637	1.287	0.012
0.20	0.109	0.771	1.557	0.001
0.10	0.050	0.893	1.800	~0
0.05	0.024	0.948	1.911	~0
0.01	0.005	0.990	2.000	~0
0.00	0	1	2.020	0