熔融合金系の熱分離効果 (第4報)

Sn-Zn 系熔融合金について*

川 上 進**

Susumu Kawakami: Studies on Thermal Diffusion of Molten Alloys (4th Report). On Molten Sn-Zn Alloys. The thermal diffusion phenomenon was applied to molten Sn-Zn alloys. The temperatures were 650° and 400° at the hot and the cold parts respectively and their gradients were held for the horizontal direction. The experimental apparatus and method were the same as the ones used, previously. The results obtained were as follows: (1) The relation between the concentration difference Δn and the concentration of zinc was of the maximum type as shown in Fig. 1. (2) The values of Soret coefficient at the various concentrations of the solute were calculated by using the equation (1). Their magnitudes were about I_0^{-4} . (3) The Soret coefficient depends little on the concentration of zinc. Its dependence is very complicated and cannot be shown in a simple form. The same fact found also with Sn-Pb alloy. (4) The rate of thermal diffusion could be represented as a type of first order reaction in the ordinary chemical changes. This relation was satisfactorily applied in the dilute solutions, especially at the earlier stages of the thermal diffusion. (5) The values of rate constants k were about $I_0^{-1} \sim I_0^{-2}$ (hrs⁻¹, unit). The relations between the rate constants and the concentrations of zinc were found to be of the minimum type.

(Received, July 7, 1953)

I. 緒 言

前報において著者は Sn-Pb 系熔融合金について Soret 恒数の値の算出⁽¹⁾ および熱分離速度⁽²⁾ についての吟味を行つた。これに引續いて本報告においては Sn-Zn 系合金を試料として⁽³⁾ 前者と同一の条件下で Zn の量の異なる濃度領域において実験を行い、その結果より Soret 恒数の算出、その濃度依存性、および熱分離速度の諸点について考察し、類似の結果を得た。次にその結果を報告する。

II. 実 験

実験方法および装置は前報⁽¹⁾ と同様である。温度勾配を水平方向にとり高温部および低温部における温度はそれぞれ 650° および 400° とし、この兩部分の距離は約 8 cm、試料の径は 0.7 cm である。

(1) 濃度勾配の變化

まず最初に合金中の Zn の濃度を種々變化させて、それに伴つておこる濃度勾配の變化の様子をしらべてみた。兩端の濃度差 (すなわち熱分離値) Δn の値を Soret 平衡到達までの各時間ごとに求め、これをまとめて Table 1 に示す。濃度決定は化学分析によつた。

* 宇都宮大學學藝部

** 1952年4月本會東京大會に發表並びにその補遺

(1) 著者, 本誌, B-15(1951), 528; 本誌, 17(1953), 59.

(2) 著者, 本誌, 17(1953),

(3) Zn の濃度の小なる場合については既に第1報⁽¹⁾ において報告した。

Δn の値は熱分離時間の経過するに伴つて漸次増大して行くが、その時間依存性は Table 1 より容易に推察出来る如く Sn-Pb⁽¹⁾ の場合と同様な傾向を示している。Table 1 の結果と第1報⁽¹⁾ の Zn の濃度小なる場合に得ら

Table 1 Relation between Value of Δn and Time Elapsed in Case of Sn-Zn Alloy.

Sample		Hours Elapsed (hrs)	Zn %		
Length (cm)	Diameter (cm)		n_e	n_h	Δn
32.34 % Zn					
8.2	0.7	3	32.81	32.10	0.71
8.4	0.7	8	32.76	31.92	0.84
8.5	0.7	15	33.12	31.50	1.62
8.4	0.7	25	33.56	31.25	2.31
8.2	0.7	40	32.95	30.37	2.58
8.1	0.7	80	32.86	30.14	2.72
8.1	0.7	120	33.59	30.28	3.31
8.0	0.7	200	34.13	30.84	3.29
8.3	0.7	220	33.72	30.34	3.38
					$\lim_{t \rightarrow \infty} (\Delta n) = 3.38$
56.42 % Zn					
8.2	0.7	3	56.59	55.77	0.82
8.3	0.7	8	56.83	55.83	1.00
8.1	0.7	15	58.12	56.30	1.82
8.3	0.7	25	57.51	54.89	2.62
8.4	0.7	40	57.92	54.88	3.04
8.0	0.7	80	58.15	54.82	3.33
8.2	0.7	120	58.79	54.87	3.92
8.4	0.7	200	58.51	54.16	4.35
8.1	0.7	220	58.92	54.60	4.32
					$\lim_{t \rightarrow \infty} (\Delta n) = 4.32$

83.18 % Zn

8.6	0.7	3	83.45	82.93	0.52
8.2	0.7	8	83.76	82.92	0.84
8.1	0.7	15	83.98	82.70	1.28
8.0	0.7	25	83.66	81.95	1.71
8.1	0.7	40	84.52	82.48	2.04
8.2	0.7	80	85.04	82.26	2.78
8.3	0.7	120	84.58	81.74	2.84
8.4	0.7	150	84.88	82.02	2.86
					$\lim_{t \rightarrow \infty} (\Delta n) = 2.86$

92.05 % Zn

8.5	0.7	3	92.45	91.88	0.57
8.1	0.7	8	92.32	91.53	0.79
8.0	0.7	15	92.62	91.63	0.99
8.2	0.7	25	92.19	91.14	1.05
8.3	0.7	40	92.61	91.40	1.21
8.5	0.7	80	93.15	91.77	1.38
8.4	0.7	100	92.89	91.44	1.45
8.2	0.7	120	93.11	91.67	1.42
					$\lim_{t \rightarrow \infty} (\Delta n) = 1.42$

れた結果との両者から、 Δn の値と Zn の濃度とを兩軸として圖示することによりこの両者の關係が明確に示される。今 Δn の値として、實驗値を外挿することにより求められた Soret 平衡における値 Δn_s を用いて圖示してみると Fig. 1 に示す如き結果が得られる。

Fig. 1 Change of the Concentration Difference with Respect to the Increase of Zn in Alloys. Temperature Gradient is Applied in the Horizontal Direction and Its Interval is 250°.

Fig. 1 は両者の關係が極大型であることを示しており、これより Sn-Pb 系合金の場合のそれと同型であることを知り得る。

2. Soret 恒数の算出

既知の n_e , n_h , および τ の値より Soret 恒数を算出するには前報⁽¹⁾に示した如く次式によるのが便利である。

$$S.C. = \frac{2.303}{\tau} \log \frac{n_e(s)(1-n_h(s))}{n_h(s)(1-n_e(s))} \dots \dots (1)$$

ここに τ は系に與えられた温度差、 $n_e(s)$ および $n_h(s)$ はそれぞれ Soret 平衡における重い成分分子の低温部および高温部における濃度を示す。(1)式を用いることにより前記 Table 1 における實驗値から Sn-Zn 系熔融合金の Soret

恒数の値を求めてみる。得られた結果を Table 2 に示す。

Soret 恒数の値として上表の如く大體 10^{-4} の桁数の値

Table 2 Value of Soret Coefficient. Sn-Zn

Composition (Zn%)	32.34	56.42	83.18	92.05
Soret Coefficient	6.3×10^{-4}	7.0×10^{-4}	8.3×10^{-4}	8.1×10^{-4}

が得られる。これより Sn-Zn 系合金の場合は Sn-Pb 系合金のそれよりも少し小さな値を示すが、桁数においてはほぼ同一であることが知られる。

3. Soret 恒数の溶質の濃度による變化

Table 2 の結果より知られるように、Soret 恒数の溶質の濃度による變化は非常に小さい。この點は Sn-Pb 系合金の場合と同様である。この両者は Soret 恒数の濃度依存的な點でも相似た傾向を示している。すなわち第1報 Table 3, 第2報 Table 3, および本報 Table 2 によればいずれも Zn または Pb の濃度の増加とともに一旦 Soret 恒数の値は小となるが、途中に極小點を示しそれ以後は逆に増大の傾向を呈するに至る。しかしこれも Sn の濃度が小になると明確に増大のみの傾向を示すともいえなくなり、やや複雑な形となつている。

Soret 恒数と溶質濃度との關係については Eilert⁽⁴⁾, Chipman⁽⁵⁾, Tanner⁽⁶⁾ および廣田博士⁽⁷⁾などの諸氏によりすでに種々の水溶液系および非水溶液系について研究されており、上記兩者の關係は次の三つの型に分類可能なことが述べられている。

(1) 單調増加型：溶質濃度の増大に伴つて Soret 恒数の値の單調に増加して行くもの、(2) 單調減少型：(1)と反對の型、(3) 極大型：途中に極大値を持つもの。

上記の諸氏により大體において1價金屬の強酸鹽類は第一型に、二價金屬の鹽類溶液および水酸化物などは第二型に、そして強酸、cane sugar および NaI, NaBr などは第三型に屬することが知られている⁽⁸⁾。これに對して Sn-Zn 系、Sn-Pb 系各合金の場合には既述の如く Zn および Pb の量の少い間は極小型の如きものを示すが、それらの量の多いところでは複雑となり、結局上記のような單一の型に示すことが出来ない。たゞこの場合注意すべきことは Sn-Zn 系および Sn-Pb 系合金については濃度の全領域について知られた結果であるが、上記の各鹽類の場合には普通使用する程度の狭い濃度範囲内での推論である。従つてこの場合にも濃度領域をさらに擴張すればもつと複雑な型になるのではないと思われる。

なお以上の論議のもととなつている Soret 恒数の値は既述の如く(1)式を用いて求めたものである。(1)式は前報に示された如く⁽¹⁾その導出に際し途中で D'/D を濃度に無關係として積分を行つている。従つて Table 2 の結果

(4) A. Eilert, Z. anorg. allg. Chem., 88 (1914), 1.

(5) J. Chipman, J. Amer. Chem. Soc., 48 (1926), 2577.

(6) C. Tanner, Trans. Faraday Soc., 23 (1927), 75.

(7) 廣田, 日本化學會誌, 64 (1943), 16.

より Soret 恒数の濃度変化を論ずることは一見矛盾するように思われる。しかし上記積分の範囲は n_e から n_h までであり、既に示された実験値より知られるように $n_e - n_h = \Delta n$ の値は小であるので、この狭い濃度範囲内では D'/D はほとんど変化しないと見做したのであり、 D'/D がいかなる濃度範囲でも一定と考えたわけではない。積分の範囲が大きくなれば一定と見做せなくなることは勿論である。従つて濃度依存を論ずべき溶質濃度の間隔を廣くとれば、(1) 式から算出した Soret 恒数により濃度変化につき充分論じ得るものと考えられる。

4. 熱分離速度

Sn-Pb 系合金に関しては次式に示す如き一次反応の形がよくその熱分離速度を表現する。

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = k (\Delta n_s - \Delta n) \dots \dots \dots (2)$$

ここに k および Δn_s はそれぞれ速度恒数および Soret 平衡における熱分離値を示す。(2) 式は実験的には $\log \Delta n_s / \Delta n_s - \Delta n$ が時間 t についての一次函数として表わされることより導かれる。

Table 1 より Δn は t とともに規則的に増大してついに一定値 Δn_s に到達することを知る。この傾向は Sn-Pb 系合金の場合と著しく類似する。従つて同様に (2) 式を満足することが豫期される。そこで Table 1 および第 1 報の Table 2 の両者を用いて各時間 t における $\log \Delta n_s / \Delta n_s - \Delta n$ の値を求め、これらを兩軸として圖示すると Fig. 2 の如き結果が得られる。

Fig. 2 Relations between the Values of $\log \frac{\Delta n_s}{\Delta n_s - \Delta n}$ and the Time Elapsed in the Process of Thermal Diffusion Concerning the Sn-Zn Alloys. Temperature Difference is 250° ($T_h = 650^\circ$, $T_c = 400^\circ$).

Fig. 2 より Sn-Zn 系合金の場合にも直線関係の成立すること、すなわち熱分離速度が一次反応の形で表現されることを知ることが出来る⁽⁹⁾。前報において稀薄溶液の場合について一次反応の形は $\frac{1}{4} \left(\frac{D'}{D} \tau \right)^2 \ll \pi^2$ なる関係を満足するものについて $\pi^2 \zeta < 1$ (ただし $\zeta = Dt/a^2$) の成立する時間 t の範囲内で實現されることを理論的に導いた。これ以上の二条件を満足するものについては必ず成立するわけであるから Table 2 に示される如き小さな Soret 恒数を持つ Sn-Zn 系合金についても上記結果は理論的にも當然豫期されるものである。なおこの實驗を行うに當り a の値は大體 8 cm という定値にとり、しかも温度条件も一定にとつたから ζ は t のみに比例して熱分離時間の経過に伴つて大となつて行く。従つて直線関係は t の小なるほど良く満足されることが豫期され、實驗結果もこれを支持している。もし D の値が知られていれば $\pi^2 \zeta < 1$ なる範囲の t を求めることが出来るわけであるがこの値は未だ得られていない。今これを $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度の値⁽¹⁰⁾ とすると

$$\frac{10^{-5} \cdot \pi^2}{64} \cdot t < 1$$

を解いて $t < 1.8 \times 10^2 \text{ hrs}$ となる。すなわち $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の程度では大體 180 時間以内において一次反応式の成立し得ることを知ることが出来る。勿論 t が 180 時間に近附くと $\pi^2 \zeta$ は 1 に近付き $\exp(-\pi^2 \zeta)$ の級数展開に際し行われる二次の項以上の省略による近似は悪くなり、直線関係より偏移して行くことになり、良くこの関係を満足するものは t の可成り小なる所であろう。事實この實驗

に見られる如く、Zn の濃度の小なる所では 30 時間を過ぎるとすでに著しく直線から偏移して行く。

どの場合にも 60 時間を越えればほとんど直線の上には乗らなくなつて来る。以上は時間依存性についてである。

次に擴散恒数の影響について考察してみると、これは $D = A \cdot \exp(-Q/RT)$ なる形で温度に依存するから、温度が高くなるに従つて D も増大して行く。 D が大きくなれば當然 $\pi^2 \zeta$ も大きくなる。従つて温度条件が一定でない場合には當然 D の大きさも影響をおよぼしてくるわけで、餘り温度を高くし過ぎると一次反応式は成立しなくなるであろうことが豫測される。この實驗については後にゆずることにする。

5. 熱分離速度

以上のように Sn-Zn 系合金についても熱分離速度はよく一次反応式で表現されるから、速度恒数 k の値は次式により求めることが出来る。

(8) なお (4) の型になるべき極小型は未だ明確には知られていないが、Soret [Ann. Chim. et Phys., (5) 22 (1881) 293] 及び Eilert⁽⁴⁾ によれば LiCl 溶液について多少極小を示す如き傾向のみられることが報告されている。この型については未だ多くの data を必要とするものと考えられる。

(9) 勿論 t の大なる所では直線関係を満足しなくなることが實驗的に知られたが、Fig. 3 では圖の都合上 $t = 60 \text{ hrs}$ までを示した。この範囲までは直線的であるといえる。

(10) 例えば W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, (1952), p. 479 又は International Critical Tables を参照。

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{\Delta n_s}{\Delta n_s \Delta n} \dots \dots \dots (3)$$

$\log \left(\frac{\Delta n_s}{\Delta n_s - \Delta n} \right) / t$ の値は Fig 2 の直線の勾配より求められる。各温度の場合について得られた結果を Table 3 に示す。

Table 3 Value of Rate Constant.
Sn-Zn Alloy.

Zn%	2.52	8.72	14.01	32.34	56.42	83.18	92.05
$k(\text{hr}^{-1})$	2.8×10^{-1}	1.5×10^{-1}	4.7×10^{-2}	3.5×10^{-2}	3.2×10^{-2}	3.1×10^{-2}	3.9×10^{-2}

k の値は僅かではあるが、前報の Sn-Pb 系合金の場合よりも小さい値を示している。 k の濃度依存性は Sn-Pb 系の場合ほど明確ではないが、大體において類似の傾向を示しており、合金の濃度領域の途中に極小値をもつような極小型であることが認められる。

III. 總 括

得られた結果をまとめて見ると次の如くなる。

- (1) 熱分離値の Zn 濃度依存性は Fig. 1 の如き極大型として示さる。
- (2) Soret 恒数の値は大體 10^{-4} の桁数の値である。
- (3) Soret 恒数の溶質濃度依存性は非常に小さい。またその依存関係は簡単な形では示されない。
- (4) 熱分離速度については一次反応の形が成立する。特に時間の小なる場合ほど満足すべき結果を得る。
- (5) 速度恒数 k の値は $10^{-1} \sim 10^{-2}$ (hrs^{-1}) の程度である。 k と Zn の濃度との間には極小型の関係が成立する。

終りに本実験を行うに當り終始御有益な御助言と御指導とを頂いた北海道大學丹羽貴知藏教授、大阪大學廣田鋼藏教授および本學金子義久教授に深甚の謝意を表する。なお本実験の費用の一部は文部省科學研究費の補助によつたことを附記する。