製銅に関する物理化學的研究 (第5報) 銅-錫熔融合金と CO-CO₂ 混合ガスとの平衡*

佐野 幸吉** 坂 尾 弘**

Kokichi Sano and Hiroshi Sakao: Physico-Chemical Investigation on Copper Smelting (5th Report). Equilibrium between Liquid Copper Containing Tin and CO-CO₂ Gas Mixtures. The equilibrium relation between liquid copper containing tin and CO-CO₂ gas mixtures was measured by the method described in the 1st report. By treating these experimental results thermodynamically, the equilibrium constant was determined as follows:

$$\begin{aligned} \text{Q (in 1-Cu-Sn)} + \text{CO} &= \text{CO}_2 \\ \log K'_0 &= \log P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} \cdot [\text{O \%}] \\ &= 10600/T - 3.820 - 311.3 \cdot [\text{O \%}]/T - 9.6 [\text{Sn \%}]/T \end{aligned}$$

The apparent equilibrium constant for the deoxidation reaction of liquid copper with tin was also obtained as follows:

Temperature (°C)	$K'_{\text{Sn-O}} = [\text{Sn \%}] [\text{O \%}]^2$
1155	0.00357
1206	0.0119

(Received June 23, 1955)

I. 緒 言

銅-錫合金中の酸素の挙動についてはこの合金が工業的に重要な地位を占めるにも拘らず、その研究結果の報告は殆んどなされていない。著者らは前報までに⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾ 熔銅中

の酸素の活動係数に及ぼす酸素自身並びに硫黄の影響について明らかにしたが、本報では錫を含有する熔銅と CO-CO₂ 混合ガスとの平衡を測定し、酸素の活動係数に及ぼす錫の影響を究明し、併せて熔銅の錫による脱炭平衡について考察を加えた。

II. 實 験

1. 平 衡 反 應

實驗裝置および方法は第1報⁽¹⁾に記載した通りで、錫を含有する熔銅を反應系内を循環する CO-CO₂ 混合ガスによりバブリングして兩者を平衡に達せしめ、金屬試料および

** 名古屋大學工學部

* 1955年4月本會東京大會に發表

(1) 佐野, 坂尾, 本誌, **19** (1955), 431.

(2) 佐野, 坂尾, 本誌, **19** (1955), 435.

(3) 佐野, 坂尾, 本誌, **19** (1955), 504.

(4) 佐野, 坂尾, 本誌, **19** (1955), 655.

ガス試料を採取する。実験に使用した銅-錫合金は錫を 2, 5, 10 および 20% 含有する母合金を熔製し実験の際に所要錫含量になるよう電解銅を配合し、かつ必要に応じて適量の酸化銅を加えて作製した。反応は 4 hrs 行つたが豫備実験並びに酸化還元の両方向から行つた実験結果から充分平衡に達することを確めた。反応温度は 1155° および 1206° について行い、それ以上の温度では錫の蒸発が著しくなるため実験を行わなかつた。実験中アルミナ坩堝の浸蝕は全く認められず、試料採取後の残部は容易に坩堝から取除くことができた。しかし酸化物が異相として生成する場合には酸化物が坩堝壁にやゝ固くはりついているのが認められた。

2. 混合ガス並びに金属試料の分析

混合ガス中の CO 含量が低いため第 1 報に示したような分析装置を使用し、CO₂ を液體空氣により凝縮して CO を分離定量する方法を採用した。金属試料中の酸素の定量は第 1 報の循環水素還元法により行い必要に応じて真空熔融法を併用し分析値の正確を期した。錫の定量は金属試料を硝酸で溶解し錫をメタ錫酸となし、これを濾過した後硫酸および硝酸で溶解する。濃縮した後塩酸と水で溶解し錫を 2 價に還元した後沃素滴定を行つて決定した。

III. 実験結果

Table 1 は実験結果を總括したもので表中実験番號に R

Table 1 Summarized equilibrium data.

Run No.	P_{CO_2}/P_{CO}	[O %]	[Sn %]	$K'_0 = P_{CO_2}/P_{CO} \cdot [O %]$
1155°				
107 S	167.2	0.0406	1.97	4120
108	135.3	0.0391	1.94	3460
109	95.1	0.0260	4.94	3660
110 S	65.7	0.0193	9.35	3400
111 S	67.3	0.0204	9.35	3300
112 S	105.0	0.0271	5.04	3870
113 S	67.2	0.0190	9.83	3540
114	230.7	0.0562	0.24	4103
116	35.36	0.0088	5.27	4020
117	32.73	0.0095	9.94	3450
118	47.05	0.0114	5.04	4130
134 R	71.8	0.0196	7.63	3660
135 R	78.5	0.0229	5.09	3430
1206°				
101	79.1	0.0327	1.97	2140
102	56.1	0.0248	4.98	2260
103	59.6	0.0284	9.98	2100
104	116.9	0.0494	2.14	2370
105	47.19	0.0244	5.05	1930
120	52.1	0.0272	7.17	1920
121 S	107.7	0.0531	4.62	2030
122	175.3	0.0845	1.61	2070
123 S	81.1	0.0406	6.90	2000
124 S	197.9	0.0956	1.41	2070
125 S	111.2	0.0521	4.22	2130
126 S	85.3	0.0420	6.95	2030
127 S	83.2	0.0402	6.78	2070
128 S	109.5	0.0532	4.16	2060
129 S	188.7	0.0869	1.51	2170
131 R	87.0	0.0391	6.19	2220
132 R	77.6	0.0418	7.16	1860
133 R	99.7	0.0540	4.75	1850
Ref.	R : Start from higher [O %], S : Melts of oxygen saturation.			

を附したものは、試料合金中の酸素を混合ガスにより還元して平衡に達せしめたものであり、他のものはいずれも酸化する側から出發したものである。また実験番號に S を附したものは酸化物が異相として生成したもので出發時における混合ガスの組成如何にかゝらず、平衡時における混合ガスの組成は同一錫含量に對しては一定値を示す。すなわちこの場合には熔融合金中の酸素含量、錫含量および混合ガスの組成のうち一つを決定すれば他のものは自ら決定する。

Fig 1 は種々の錫含量に對して P_{CO_2}/P_{CO} と [O %] との關係を圖示したものである。酸素の活動量は P_{CO_2}/P_{CO} に比例するから圖より明らかなように測定範圍内では酸素含量と活動量との間にほぼ直線關係⁽⁵⁾が成立し、かつ含錫量の影響なきわめて小さいことが判る。圖中⊗印を結ぶ破線は種々の錫含量に對する酸素の溶解度曲線に相當し錫含量の増加するに従つて酸素の溶解度が低下することを示し

Fig. 1 Relation between P_{CO_2}/P_{CO} and [O %] in the reaction $Q(\text{in } l\text{-Cu-Sn}) + CO = CO_2$.

ている。この破線より右の高酸素側では酸化物が異相として生成することを示す。

IV. 実験結果に對する熱力學的検討

1. 銅-錫熔融合金と CO-CO₂ 混合ガスとの平衡關係

熔融合金と CO-CO₂ 混合ガスとの反應およびその平衡恒數は次のように表わすことができる。

$$K'_0 = P_{CO_2}/P_{CO} \cdot [O %] \dots\dots\dots (2)$$

$$K_0 = P_{CO_2}/P_{CO} \cdot a_o \dots\dots\dots (3)$$

上式中 a_o は熔銅中の酸素の無限稀釋溶液において重量 % に一致するようにとつた活動量で、濃度との間には次式の關係が成立つとする。

(5) 嚴密には直線ではなく後述の (11) 式で表わされる曲線である。

$$a_0 = f_0^{\text{Sn}} \cdot [\text{O}\%] \dots\dots\dots (4)$$

こゝに f_0^{Sn} は銅酸素二元系溶液における酸素の活動係数を示し、 f_0^{Sn} は錫が入った場合の影響を示す相互作用係数である。(2), (3) 式および (4) 式より

$$K_0 = K'_0 / f_0^{\text{Sn}} \cdot f_0^{\text{Sn}} \dots\dots\dots (5)$$

上式において f_0^{Sn} と酸素含量との間には次のような関係式⁽²⁾がすでに求められているので見掛けの平衡定数 K'_0 および f_0^{Sn} は錫含量の函数として求めることができる。

$$\log f_0^{\text{Sn}} = -311.3 \cdot [\text{O}\%] / T \dots\dots\dots (6)$$

Fig. 2 は縦軸に $\log K'_0 - \log f_0^{\text{Sn}} = \log K_0 + \log f_0^{\text{Sn}}$ をとり、横軸に $[\text{Sn}\%]$ をとつて圖示したもので両者の間に

Fig. 2 Relation between $\log K_0 + \log f_0^{\text{Sn}}$ and $[\text{Sn}\%]$.

は概ね直線関係が成立するとみることができる。この直線が縦軸を切る點は $\log K_0$ を與え、横軸となす傾斜は $\log f_0^{\text{Sn}} / [\text{Sn}\%]$ に相當する。1155°および1206°の $\log K_0$ および $\log f_0^{\text{Sn}}$ を計算により求めると Table 2 の第2行および第4行のようになる。 $\log K_0$ の温度函数式については次の (7) 式の関係⁽²⁾がすでに求められており、

Table 2 Estimated values of $\log K_0$ and $\log f_0^{\text{Sn}}$.

Temperature °C	$\log K_0$		$\log f_0^{\text{Sn}} / [\text{Sn}\%]$		$\log \varphi_0^{\text{Sn}}$	
	Present work	Eq (7)	Present work	Eqs (8), (9)	Eqs (8), (9)	Average
1155	3.618	3.603	-0.0078	-0.0067	-11.1	-9.6
1206	3.352	3.346	-0.0055	-0.0065	-8.1	

$$\log K_0 = 10600 / T - 3.820 \dots\dots\dots (7)$$

(7) 式より計算した値を表の第3行に示す。第2行に示す實驗結果は (7) 式より求めた値とかなりよく一致しているので、 $\log K_0$ の温度函数式として (7) 式をそのまま使用することができる。 $\log f_0^{\text{Sn}}$ と温度との関係については前報までと同様に

$$\log f_0^{\text{Sn}} = \varphi_0^{\text{Sn}} \cdot [\text{Sn}\%] / T \dots\dots\dots (8)$$

として各温度における φ_0^{Sn} を計算すると第6行の値のようになる。両者は若干異つているが φ_0^{Sn} 自身がきわめて小さくこの差異は實驗誤差の範囲内に入るものと考えられるので、その平均値をとり $\varphi_0^{\text{Sn}} = -9.6$ として (8) 式より 1155° および 1206° における $\log f_0^{\text{Sn}}$ を計算すると第5行の値の

ようになる。 Fig. 2 における破線は (8) 式から計算した値を示すが、實驗値を代表する實線とよく一致するとみて差支えない。従つてこの値を用いて $\log f_0^{\text{Sn}}$ を錫含量および温度の函数として次のように表わすことができる。

$$\log f_0^{\text{Sn}} = -9.6 \cdot [\text{Sn}\%] / T \dots\dots\dots (9)$$

(4), (5), (6), (7) 式および (9) 式より a_0 および K'_0 は次のような濃度および温度の函数式として表わすことができる。

$$\log a_0 = \log [\text{O}\%] - 311.3 \cdot [\text{O}\%] / T$$

$$-9.6 \cdot [\text{Sn}\%] / T \dots\dots\dots (10)$$

$$\log K'_0 = 10600 / T - 3.820 - 311.3 \cdot [\text{O}\%] / T$$

$$-9.6 \cdot [\text{Sn}\%] / T \dots\dots\dots (11)$$

これらの式より任意の温度において錫を含有する熔銅の酸素含量と混合ガスの組成との関係を求めることができる。 Fig. 1 の實驗値を代表する曲線はこれらの関係式より計算により求めたもので、直線と見えるものも嚴密には (11) 式で表わされる曲線であり、錫の影響も小さいが明らかに酸素の活動係数を低下することが判る。

2. 熔銅の錫による脱酸平衡

錫を熔銅の脱酸劑として使用することは實際には考えられないが、 Fig. 1 に示すように錫含量が増加すると熔銅に對する酸素の溶解度が低下する。従つて合金元素として錫を銅に添加するときは脱酸劑としての効果を示す場合もあり得るはずである。本報告の實驗は脱酸平衡を目的として行つたものではないので、平衡關係を充分表現し得るだけの實驗値はないが簡単な數値關係は求めることができる。熔銅中の酸素を錫により脱酸する場合の反應並びにその平衡定数は次のように書くことができる。

$$K_{\text{Sn-O}} = a_{\text{SnO}_2} / a_{\text{Sn}} \cdot a_{\text{O}}^2 \dots\dots\dots (12)$$

(12) 式においてそれぞれ活動量のうち a_0 については (10) 式より求めることができるが他のものについては不明である。すなわち a_{Sn} については Cu-Sn 二元系溶液における混合熱

の測定値⁽⁶⁾から概算すると Fe-C, Fe-Si 系溶液と同じ傾向になり、Henry の法則に對して正に偏移するがその活動係数の計算値は定量的な平衡關係を吟味できるほど正確なものではない。また a_{SnO_2} については全く不明で本報の實驗からも明確にすることはできなかった。

従つて (12) 式の平衡關係を定量的に表わすことが不可能なため、 Table 1 から酸化物相の共存する實驗値をとり横軸に $\log [\text{Sn}\%]$ 、縦軸に $\log [\text{O}\%]$ をとり、兩者の關係を調べてみると Fig. 3 のようになる。圖から明らかなようにそれぞれの實驗温度において兩者の間には直線關係

(6) M. Kawakami, Sci. Rep. Tohoku. Imp. Univ. Series 1, 19 (1930), 521.

が成立し、しかも横軸となす傾斜は約 $-1/2$ となる。すなわち測定範囲内では $[\text{Sn}\%] \cdot [\text{O}\%]^2 = \text{一定}$ なる関係が成立

Fig. 3 Relation between $\log [\text{O}\%]$ and $\log [\text{Sn}\%]$ in oxygen saturated melts.

ついていると考えられる。このように濃度の項で表わされた見掛けの脱炭恒数が一定値を示すのは(12)式におけるそれぞれの活動係数が、それぞれの濃度の變化に對して互に相殺するように變化し、その積すなわち $f_{\text{SnO}_2}/f_{\text{Sn}} \cdot f_{\text{O}}^2$ が測定範囲内では殆んど變化しないことによるものと推察される。

實驗結果からこの脱炭恒数 $K'_{\text{Sn-O}}$ を計算すると次のようになる。

Temperature (°C)	$K'_{\text{Sn-O}} = [\text{Sn}\%] \cdot [\text{O}\%]^2$	表中 110° の 値は他の二つの 温度の値から計 算により外挿し て求めたもので
1100	0.00088	
1155	0.00357	
1206	0.0119	

ある。Fig. 4 はこれらの脱炭恒数を用いて熔銅中の酸素並びに錫含量との關係を示したもので實驗結果をよく満足することが判る。Fig. 1 における錫含量と酸素の飽和濃度との關係を示す破線はこの脱炭恒数より求めたものである。

(12) 式で示した平衡恒数 $K_{\text{Sn-O}}$ を濃度および温度の函数として表わすためには高酸素、高錫含量における平衡實

Fig. 4 Equilibrium relation between oxygen and tin in liquid copper.

驗を行うだけではなく、さらに酸化銅、酸化錫よりなる酸化物の物理的・化学的性質に關する研究が必要である。

V. 總 括

(1) 錫を含有する熔銅と $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスとの平衡を循環法により測定した。

(2) 測定結果を熱力學的に検討して次のような平衡關係式を導出した。

$$\log K'_O = \log P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} \cdot [\text{O}\%]$$

$$= 10600/T - 3.820 - 311.3 \cdot [\text{O}\%]/T \\ - 9.6 \cdot [\text{Sn}\%]/T$$

(3) 實驗結果より熔銅の錫による脱炭平衡を考察し、錫 10% 以内の合金に對して充分適用できる次のような脱炭恒数を決定した。

温 度	$K'_{\text{Sn-O}} = [\text{Sn}\%] \cdot [\text{O}\%]^2$
1155°	0.00357
1206°	0.0119

實驗の遂行に當り助力された研究室員齋藤和己、大學院學生川上公成兩君に對して深甚の謝意を表する。