溶融 Zn-Pb 合金の熱力学的研究*

幸塚善作** 中井揚一** 森山徐一郎**

Zensaku Kōzuka, Yoichi Nakai and Jyoichirō Moriyama : Thermodynamic Study of the Liquid Zn-Pb Alloys. The thermodynamic properties of the liquid Zn-Pb alloys above 1000°C and the vapor-liquid equilibrium composition of this system at an atmospheric pressure have been determined by the application of EMF measurements. The cell used in this work was a closed type and made of quartz. Measurements were carried out over a temperature range of 850° to 1050°C. From these experimental results the liquid alloys were found to exhibit considerable positive deviations from Raoult's Law and nonregular behavior. On the basis of these experimental results and some other results, the following equations were derived for $\ln \gamma$ as a function of temperature and alloy composition.

$$\ln \gamma_{Zn} = (22000/T^{1.35}) (1 - N_{Zn})^{1.48}$$

$$\ln \gamma_{Pb} = (22000/T^{1.35}) [1 - N_{Zn}]^{1.48} - 3.083 [1 - N_{Zn}]^{0.48} + 2.083]$$

From these equations the vapor-liquid equilibrium of the Zn-Pb system at an atmospheric pressure was determined and it has been found that the ratio of $N_{Pb}(g)/N_{Pb}(l)$ for the infinite dilute solution was nearly equal to 0.012. Furthermore it has been confirmed that some calculated values from these equations were in good agreement with reliable experimental data over a temperature range from 600° to 1100°C.

(Received February 16, 1964)

I. 緒 言

溶融合金の熱力学的性質に関しては、従来かなりの研究結果が発表されており、最近ではそれら実験結果を微視的特性との関連において考察することもさかんに試みられ、この問題は今後の興味深い研究課題とされている。本研究は Zn を含んだ溶融合金の熱力学的性質を明らかにする一連の研究⁽¹⁾の一分野として行なわれたものであるが、さらに本研究のもう一つの目的としてつぎのような実用面への利用が挙げられる。すなわち最近わが国においても、高純度 Zn の需要が増大するにつれて、乾式製錬によつて得た粗 Zn を再蒸溜することにより、Pb, Cd などの不純物を

分離する操作が行なわれるようになった。また Imperial Smelting Corp. において開発された溶鋳炉による Zn の製錬法においては Zn 蒸気を Pb で急冷する操作が大きな特長とされている。これらの条件を基本的に明らかにするためには、Zn-Pb, Zn-Cd, Zn-Pb-Cd などの溶融合金の熱力学的性質を明らかにし、また気液相間の平衡関係についても検討することが必要である。本研究はこのような二つの目的から行なわれたものである。上述した理由からも Zn-Pb 系はとくに注目され、数多くの研究結果が発表されている⁽²⁾。著者らも 650°C 以下の温度においてはすでに起電力測定法による実験結果を報告している⁽³⁾。しかしながら熱力学的性質を明らかにするための実験はすべて 900

** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyōto University, Kyōto)

* 一部は 1963 年 11 月日本鋳業会秋季大会に発表

(1) 幸塚, 森山, 久島: 電気化学, **28**(1960), 456 他.

(2) O. J. Kleppa: J. Amer. Chem. Soc., **74**(1952), 6052; F. D. Rosenthal, G. J. Mills and F. J. Dunkerley: Trans. AIME, **212**(1958), 153.

(3) 幸塚, 森山, 久島: 電気化学, **30**(1962), 663.

°C 以下の温度で行なわれ、それ以上の温度における性質を推測するためには、統計理論を利用して Lumsden⁽⁴⁾ が提案した計算式、または平衡状態図にもとづいて Krupkowski⁽⁵⁾ が求めた計算式より外挿的に決定しなければならない。この二つの式は一般の熔融二元合金の熱力学的性質を表わす式としても、きわめて意味深いものである。本研究は 1000°C 近傍における Zn-Pb 合金系均一液相内で起電力測定実験を行ない、成分金属の活量をはじめとし各種熱力学的性質および沸点、気液相間の平衡関係を明らかにし、上記 Lumsden, Krupkowski による計算値と比較することにより、各々の計算式に対する検討、さらには成分金属の特性との関連性についても検討しようとするものである。

II. 実験方法

Zn/Zn⁺⁺/(Zn-Pb 合金)なる電池を構成し、その間の起電力を測定する方法で、原理は従来の方法と全く同様である。ただ 850°~1050°C という高温で測定するために、Zn-Cd 系について Wynemer⁽⁶⁾ らの行なった実験を参照して、Fig.1 に示すような透明石英製の密閉容器を使用し

Fig.1 Diagram of cell.

た。導線は直径 1mm のタングステン線を用い、これと石英との封入はスポット溶接したモリブデン箔を用いることにより完全なものを得た。タングステン線の高温酸化を防ぐ

ために Fig.1 中の D 内も別に真空中に保っている。4 個の電極部は各々側管 G で通じており、一つは純 Zn の標準電極、他の三つは組成の異なる Zn-Pb 合金を電極として用いた。金属試料は Zn, Pb とともに 99.99% 以上のものを 50 メッシュ程度の粒度にしたものを十分に混合して用いた。合金試料内の重力偏析などについてはよく予備実験で検討し、上記の方法でよい結果を得たので以後の実験ではすべてこのような方法にしたがっている。電解塩としては試薬特級の KCl と NaCl の共晶組成に 5% の ZnCl₂ を加えたものをあらかじめ HCl 気流中で溶融し、それを粉碎したものをを用いた。

実験操作としては、電池容器の上部の口から各々の電極部に金属試料および電解塩を Fig.1 II のごとく装入し、A 部を封じ、B 部を真空ポンプに接続して温度 200°C の炉内で真空中に引きながら数時間保持する。このようにして試料中の水分をできるだけ除去した後 C 部を封じ、これを炉内に固定する。電極全体を炉内の均熱帯に保持できるように、長さ 15 cm のステンレス鋼管を炉内に挿入し、その中に電池を固定している。加熱はニクロム線環状炉により、比例式発振式自動温度調節計を使用し、±1°C の一定温度に保持する。電位差は K-2 型精密直流電位差計により測定

Fig.2 Change of EMF with temperature.

Table 1 Experimental results of liquid Zn-Pb alloys at 1050°C.

Sample No.	N_{Zn}	E (at 1050°C)	$\Delta E/\Delta T$ (V/deg)	a_{Zn} (at 1050°C)
1	0.10	65.38×10^{-3}	0.112×10^{-3}	0.314
2	0.25	30.30 "	0.068 "	0.587
3	0.40	16.87 "	0.046 "	0.743
4	0.55	10.85 "	0.033 "	0.826
5	0.70	7.37 "	0.021 "	0.878
6	0.90	3.72 "	0.007 "	0.937

する。はじめ所定の温度に達してから数時間後に ±0.05 mV の誤差範囲で一定値を示し、この値はさらに数時間放置しても、上記の誤差範囲以上の変化を示さなかった。

- (4) J. Lumsden: *Thermodynamics of Alloys*, London (1952).
 (5) A. Krupkowski: *Freiberger Forschungshefte*, B67 (1962), 101.
 (6) D. J. Wynemer, G. W. Preckshot: *Trans. AIME*, 221 (1961), 186.

III. 実 験 結 果

Fig. 3 The activities of both components in liquid Zn-Pb alloys.

Fig. 4 Partial molal and integral excess free energy in liquid Zn-Pb alloys at 970°C.

6種の組成の合金試料に関する実験結果を Fig. 2 に示す。実験温度範囲では電位差は温度の変化により直線的に変化することが認められる。ただし、今後 N_{Zn} , N_{Pb} なる記号は右下の小文字で示す成分の原子分率を示すことにする。Table 1 は以後の計算に必要な数値として、代表的に 1050°C における起電力値 E とその温度による変化量 $\Delta E/\Delta T$ の値を示すものである。以上の結果より 900°, 970°, 1050°C における Zn と Pb の活量を求め、それを Fig. 3 に示した。Pb の活量は Gibbs-Duhem の式より計算した。1000°C 以上の高温において Zn, Pb ともに Raoult の法則より大きく正に偏倚している。つぎにこの二元合金溶液の熱力学的性質を表わすために $\Delta \bar{F}_{Zn}^{xs}$, $\Delta \bar{F}_{Pb}^{xs}$,

ΔF^{xs} を Fig. 4 に $\Delta \bar{H}_{Zn}$, $\Delta \bar{H}_{Pb}$, ΔH を Fig. 5 に, $\Delta \bar{S}_{Zn}^{xs}$, $\Delta \bar{S}_{Pb}^{xs}$, ΔS^{xs} を Fig. 6 に示した。それぞれ各文字の上の

Fig. 5 Partial molal and integral heat of mixing in liquid Zn-Pb alloys at 970°C.

Fig. 6 Partial molal and integral excess entropy in liquid Zn-Pb alloys at 970°C.

一は右下の小文字で示す成分の原子濃度についての微分値を表わし、また右上の xs は超過、過剰などと呼ばれるもので、理想溶液に関する数値との差異を示すものである。これらの図によれば ΔF^{xs} は $N_{Zn}=0.55$ で最高値 1.05 kcal/mol を示し、 ΔH は $N_{Zn}=0.58$ で最高値 1.3 kcal/mol, ΔS^{xs} は $N_{Zn}=0.7$ で最高値 0.27 cal/deg.mol を示している。これらの値は Predel⁽⁷⁾ の他がより低い温度で決定している値とは一致しないことも認められる。結局この二元合金溶液は ΔS^{xs} の値が割合小さいことから正則溶液に近い性質を示すことが予想されるのであるが、 ΔH の非対称性など正則溶液の特性に反する結果も認められる。

(7) B. Predel: Z. Phys. Chem. Neue Folge, **20** (1959), 150.

つぎに粗 Zn を再蒸溜する場合の基礎資料として利用される気液相間の平衡関係について検討する。まず種々の組成の Zn-Pb 系合金の沸点を決定するために、つぎのような計算を行なう。ある温度における Zn-Pb 系溶融合金中の Zn の活量を a_{Zn} 、活量係数を γ_{Zn} とし、純粋な Zn のその温度における蒸気圧を P_{Zn}^0 とすれば、Zn-Pb 合金中の Zn の蒸気圧 P_{Zn} はつぎの (1), (2) 式で表わされる。

$$P_{Zn} = P_{Zn}^0 \times a_{Zn} = P_{Zn}^0 \times N_{Zn} \times \gamma_{Zn} \quad (1)$$

$$\log P_{Zn} = \log P_{Zn}^0 + \log N_{Zn} + \log \gamma_{Zn} \quad (2)$$

(2) 式において $\log P_{Zn}^0$ は温度の函数として与えられ、 $\log \gamma_{Zn}$ もまた本実験結果にもとづいて組成と温度との函数として表わすならば、任意の温度における、任意の組成の Zn-Pb 合金溶液中の Zn の蒸気圧を温度と組成の関数として一つの式で表わすことが可能である。Pb についても全く同様の関係が成立し、同じように $\log P_{Pb}$ を N_{Pb} と T の函数として示すことができる。

純粋金属 Zn, Pb の蒸気圧としては Kubaschewski⁽⁸⁾ によれば、つぎの (3), (4) 式で表わされる。

$$\log P_{Zn}^0 = -6620/T - 1.255 \log T + 12.34 \text{ (mmHg)} \quad (3)$$

$$\log P_{Pb}^0 = -10130/T - 0.985 \log T + 11.16 \text{ (mmHg)} \quad (4)$$

また本実験結果にもとづいて、活量係数を温度と組成の函数として、Krupkowski の一般式で表わすならば、つぎのような (5), (6) 式を得る*。

$$\log \gamma_{Zn} = (9550/T^{1.35}) (1 - N_{Zn})^{1.48} \quad (5)$$

$$\log \gamma_{Pb} = (9550/T^{1.35}) [(1 - N_{Zn})^{1.48} - 3.08 (1 - N_{Zn})^{0.48} + 2.08] \quad (6)$$

(3), (5) 式を (2) 式に代入すれば、つぎのような (7) 式を得る。また Pb の蒸気圧に関しても同様に (8) 式を得る。

$$\log P_{Zn} = -6620/T - 1.255 \log T + 12.34 + \log N_{Zn} + (9550/T^{1.35}) (1 - N_{Zn})^{1.48} \quad (7)$$

$$\log P_{Pb} = -10130/T - 0.985 \log T + 11.16 + \log N_{Pb} + (9550/T^{1.35}) [(1 - N_{Zn})^{1.48} - 3.08 (1 - N_{Zn})^{0.48} + 2.08] \quad (8)$$

(7), (8) 式を用いて 1 気圧のもとにおける沸点を決定し、さらに蒸気相に Dalton の法則を適用すれば、気液相間の平衡関係が決定される。この関係を Fig. 7 に示す。また Fig. 8 は沸点における気液相間の平衡関係を両相中の N_{Pb} の値で示すものである。Fig. 7 によれば本研究から決定した組成-沸点関係は Leitgeb⁽⁹⁾ の実験値、Lumsden⁽⁴⁾、Krupkowski⁽⁵⁾、Predel⁽⁷⁾ の計算値と大体一致するが、厳密には本研究結果は Lumsden の計算値よりやや低い値を示し Leitgeb⁽⁹⁾ の実験値とよりよく一致することが認められる。粗 Zn 中の Pb を蒸溜分離する場合の気液相間の平衡関係を考える場合は Pb 含有量が極めて少量であるから $N_{Pb} \rightarrow 0$ の極限値を決定すべきである。Lumsden⁽¹⁰⁾ は

(8) O. Kubaschewski and E.L.L. Evans: *Metallurgical Thermochemistry* (1958).

* この式については考察の項で詳述する。

(9) W. Leitgeb: *Z. anorg. Chem.*, **202** (1931), 320.

(10) J. Lumsden; *Discuss. Faraday Soc.*, **4** (1948), 60.

Fig. 8 に示すような 1 気圧のもとでの沸点における気液相中の N_{Pb} の関係曲線を求め、原点よりこの曲線に接線を

Fig. 7 Boiling points of Zn-Pb alloys at atmospheric pressure.

Fig. 8 Composition of the vapor from boiling Zn-Pb alloys.

引くことにより $N_{Pb}(g)/N_{Pb}(l) = 0.0041$ という値を得ている。ただし $N_{Pb}(g)$: 蒸気相の Pb の原子分率

$N_{Pb}(l)$: 液相の Pb の原子分率

著者らはこの関係を (6) 式を用いて、つぎのように計算した。すなわち (6) 式において $N_{Zn} \approx 1$, $T = 1180^\circ\text{K}$ (907°C) とすれば $\log \gamma_{Pb} = 9550 \times 2.08 / 1180^{1.35}$ $\therefore \gamma_{Pb} = 26$ ゆえに (1), (2) 式において, $P_{Zn} = P_{Zn}^0$, $P_{Pb} = P_{Pb}^0 \times N_{Pb} \times 26$ とすることができるのでつぎのような計算が可能である。

$$\frac{N_{Pb}(g)}{N_{Pb}(l)} = \frac{[P_{Pb} / (P_{Pb} + P_{Zn})] / N_{Pb}}{P_{Pb}^0 \times 26 / P_{Zn}^0} = \frac{[P_{Pb} / P_{Zn}]}{N_{Pb} \times 26 / P_{Zn}^0} = 0.347 \times 26 / 760 = 0.012$$

このように Lumsden の求めた値とかなり異なつた値を得た。

IV. 考 察

さきに緒言のところでも述べたごとく、Zn-Pb 系に關す

る研究は、かなり数多く発表されているが、本研究ではとくに Lumsden⁽⁴⁾ と Krupkowski⁽⁵⁾ の論文に注目し、これら二つの計算方法と比較しながら本研究結果について考察することにする。

まず Krupkowski は平衡状態図にもとづいて Zn-Pb 合金溶液中の Zn, Pb の活量係数を表わす式として、つぎの (9), (10) 式を与えている。

$$\ln \gamma_{Zn} = (2720/T - 0.800) (1 - N_{Zn})^{1.48} \quad (9)$$

$$\ln \gamma_{Pb} = (2720/T - 0.800) [(1 - N_{Zn})^{1.48} - 3.083 (1 - N_{Zn})^{0.48} + 2.08] \quad (10)$$

著者らは前述のごとく最終的には (5), (6) 式を用いたのであるが、上記二つの結果と比較するために、本実験結果にもとづいて、まづつぎの (11), (12) 式を求めた。

$$\ln \gamma_{Zn} = (2464/T - 0.542) (1 - N_{Zn})^{1.48} \quad (11)$$

$$\ln \gamma_{Pb} = (2464/T - 0.542) [(1 - N_{Zn})^{1.48} - 3.083 (1 - N_{Zn})^{0.48} + 2.08] \quad (12)$$

また Lumsden は成分の原子半径と四つのパラメータすなわち隣接原子と隣接しない原子とに分け、それぞれのポテンシャルエネルギーとエントロピーの変化に関する数値を用いて、統計理論から 1g 原子の Zn-Pb 合金を生成する場合の自由エネルギー変化量の一つの式で表わしている⁽⁴⁾。Krupkowski はこの式よりつぎの (13), (14) 式を導いている。

$$\ln \gamma_{Zn} = (2898/T - 0.990) (1 - N_{Zn})^{1.473} \quad (13)$$

$$\ln \gamma_{Pb} = (2898/T - 0.990) [(1 - N_{Zn})^{1.473} - 3.114 (1 - N_{Zn})^{0.473} + 2.114] \quad (14)$$

以上三つの方法で導いた式を比較するために、Fig. 9 は

Fig. 9 Comparison of $\ln \gamma_{Zn}$ for liquid Zn-Pb alloy calculated by the three different methods.

(9), (11), (13) 式から計算される 700°, 1000°, 1173°, 1323°K における $\ln \gamma_{Zn}$ の値を示す。この図によれば 1000

°K で 3 者をもつともよく一致し、それ以上温度が高くなれば、次第に本研究結果より求めた値がもつとも大きく、Lumsden の式からの計算値が最小値を示すようになる。1000°K 以下の温度ではこれと逆の傾向を示すことが認められる。つぎに $\ln \gamma_{Zn} = (\alpha/T + \beta) (1 - N_{Zn})^m$ なる式の α , β , m という定数について考える場合、まづ m なる定数が、1.48, 1.48, 1.473 と極めてよく一致することを認める。しかしながら α , β については三者の間にある程度の差異を認める。 R をガス恒数とした場合

$$\Delta \bar{H}_{Zn} = -RT^2 (\partial \ln \gamma_{Zn} / \partial T)$$

$$\Delta \bar{S}_{Zn}^{\infty} = R \ln \gamma_{Zn} - RT (\partial \ln \gamma_{Zn} / \partial T)$$

なる関係より $\Delta \bar{H}_{Zn} = R\alpha (1 - N_{Zn})^m$, $\Delta \bar{S}_{Zn}^{\infty} = -R\beta (1 - N_{Zn})^m$ と表わすことができるから、 α, β を $\Delta \bar{H}_{Zn}$, $\Delta \bar{S}_{Zn}^{\infty}$ に関係する定数と考えることができる。ところで α, β ともに Lumsden と Krupkowski の式 (9) (13) では割合近い数値を示し、本研究結果から決定した式 (11) がより小さい数値を示している。この Zn-Pb 合金溶液を非正則溶液と考えるならば、 ΔH および ΔS^{∞} が温度により変化するだろうから、本研究結果と Lumsden および Krupkowski の用いた研究結果との温度差を考慮すれば α, β が多少異なることは十分起りうるであろう。結局は (9) ~ (14) のような $\ln \gamma_{Zn} = (\alpha/T + \beta) (1 - N_{Zn})^m$ という式では適用温度範囲が限定されることになり、著者らはさらに広い温度範囲に適用し得る式として、Krupkowski の方法にしたがい (5), (6) 式を求めた。すなわち $\omega(T)$ をその 2 元系に固有な関数とすると $\ln \gamma_{Zn} = \omega(T) (1 - N_{Zn})^m$ という関係において、 $m = 1.48$ という値は温度に無関係に一定値を示すと考えられるから $\ln \gamma_{Zn} / (1 - N_{Zn})^{1.48} = \omega(T)$ と T との関係について検討する。多くの研究結果にもとづいて $\log \omega(T)$ と $\log T$ との関係を求めれば Fig. 10 のような直線関係が得られる

Fig. 10 Relation between $\log \omega(T)$ and $\log T$ of liquid Zn-Pb alloys. (V.P.): Vapor pressure measurement.

ので、この直線にしたがつて (5), (6) 式を決定することができる。この (5) 式によつて計算される $\ln \gamma_{Zn}$ の値を Fig. 9 中に × 印で示しているが 1000°K 以上では本研究結果によく一致し、1000°K 以下では Krupkowski, Lumsden の結果に近い値を示すことが認められる。またこの (5), (6) 式

について Krupkowski⁽¹¹⁾ の文献を参照して 2,3 検討してみる。ΔH については、まず最大値を示す組成はつぎの関係から決定される。すなわち $\log N_{Pb} = -(\log m)/(m-1) = -(\log 1.48)/0.48 \therefore N_{Pb} = 0.44$ またこの場合の ΔH_{max} の値は、 $\Delta H = -RT^2 \{ \partial \omega(T)/\partial T \} \{ N_{Pb}/(m-1) \} (1-N_{Pb})$ なる式によつて計算することができる。970° および 600°C における ΔH_{max} の値を計算すれば $N_{Zn} = 0.56$ なる組成にて 1460, 1610 cal/mole という数値が得られ、これは Fig. 5 に示す本研究結果および Rosenthal の研究結果⁽²⁾ とよく一致することが認められる。また著者らが前報⁽²⁾ で報告したように (5) 式より 600°C における $N_{Zn} \rightarrow 0$ の無限希釈の場合の活量係数を算出すれば $\gamma_{Zn}^{max} = 10.3$ という値を得るが、このような条件での実験値の中でもつとも信頼し得ると思われる Rosenthal⁽²⁾ の起電力測定結果から外挿される 11.0 とよく一致することが認められる。このように (5) 式は 600°~1000°C という広い温度範囲で、かなりの精度で適用され得ると考えられる。

また (6) 式は (5) 式にもとづいて Krupkowski が Gibbs-Duhem の式から導いた式であるから、(5) 式と同様に広い温度範囲でよい精度を有することが推察される。さらに低温度での精度を検討するためには Lumsden⁽⁴⁾、Krupkowski⁽⁵⁾ のように偏晶点を (5)、(6) 式から求めれば大体多くの実験値との一致が認められるが、これは Zn および Pb の融解のための自由エネルギー変化量の精度から考えれば、この一致によつて計算式の精度を確認することは無謀なように思われる。

結論として著者らは Lumsden と Krupkowski の式について、著者らの実験結果にもとづいて種々検討し、つぎ

(11) A. Krupkowski: Archiwum Huinicwa., **5** (1960), 143.

(12) 森山, 幸塚, 三浦: 水曜会誌, **15** (1964), 191.

のような傾向を認めた。すなわち Lumsden の式は合金の微視的構造との関連において統計的方法を用いた極めて興味深い関係式であるが、適用温度範囲が限定されること、Pb の稀薄な組成では計算値が実験値と一致しないことなど、さらに検討すべき点を残しているように思われる。また Krupkowski の方法については、彼が状態図にもとづいて決定した (9)、(10) 式は Lumsden の式と同様温度制限が必要であるが、さらに著者らが行なつたように、広い温度範囲での多くの研究結果を用いて (5)、(6) 式を求めれば、広い温度範囲でよく実験結果と一致することが確認され、実用的にはきわめて便利なすぐれた方法であると考えられる。

V. 結 言

1000°C 以上の高温度における Zn-Pb/2 元合金溶液の熱力学的性質を明らかにするため、850°~1050°C において起電力測定実験を行なつた。その結果 1000°C 以上の高温度においても、両成分とも Raoult の法則よりかなり大きく正の方に偏倚することが認められ、またこの溶液は正則溶液からも偏倚することを確認した。さらに本研究結果をはじめ、その他の多くの研究者による結果にもとづいて広い温度範囲で成立つ温度と組成とを関数とした活量係数を表わす式を決定し、この式を用いて 1 気圧における気液相の平衡関係を明らかにした。その結果はすでに発表されている 2,3 の実験あるいは計算結果と大体一致するのであるが、Pb の稀薄な溶液における平衡関係については Lumsden の計算値とかなり異なつた値を得た。またこれらの問題について考察することにより Lumsden と Krupkowski によつて提示された熱力学的性質を示す式について 2,3 の検討を加えた。