Pb 基 溶 融 3 元 合 金 中 の Zn と Sn 間 の 相 互 作 用 係 数 に つ い て

岡 嶋 和 久* Robert D. Pehlke**

Kazuhisa Okajima and Robert D. Pehlke: Interaction Parameters between Zinc and Tin in Liquid Lead. The influence of tin on the activity of zinc in molten lead has been measured, using a galvanic cell with a liquid chloride electrolyte in the temperature range of 450°~650°C.

The activity of zinc in the lead-zinc binary alloy is known to be in good agreement with Henry's Law. The activity coefficient of zinc in lead is large and positive, and is decreased by the presence of small amounts of tin. The results may be expressed in terms of the following interaction parameters:

$$\epsilon_{Zn}^{Zn} = -5615/T + 7.889.$$

$$\epsilon_{Zn}^{Sn} = -4273/T + 1.523.$$

(Received April 22, 1965)

I. 緒 言

近年、稀薄溶融合金中の溶質間の相互作用係数は多くの研究者の課題とされたが、これらの研究の大部分は、溶鉄中の侵入型成分⁽¹⁾に関するものである。非鉄溶融合金に関する熱力学的研究⁽²⁾も、溶融合金の理論的体系化を最終目的として幾多の研究者が採り上げた。しかしながら、その大部分は濃厚溶液に関するもので、稀薄溶液の相互作用係

数を取り扱ったものはきわめて少ない。本研究は稀薄溶融合金の相互作用係数数値の集積を目的として行なわれた。

X_i, X_j をそれぞれ i 成分と j 成分のモル分率、 γ_i, γ_i^0 をそれぞれ溶液と無限稀薄溶液の i 成分の活量係数とすれば、Wagner により、

$$\ln \gamma_i(X_i, X_j, \dots) = \ln \gamma_i^0 + X_i \left(\partial \ln \gamma_i / \partial X_i \right)_{X_i=X_j=0} + X_j \left(\partial \ln \gamma_i / \partial X_j \right)_{X_i=X_j=0} + \dots \quad (1)$$

相互作用母係数⁽³⁾⁽⁴⁾は次式で表現される。

$$\epsilon_i^i = \left(\partial \ln \gamma_i / \partial X_i \right)_{X_i=X_j=0} \quad (2)$$

$$\epsilon_i^j = \left(\partial \ln \gamma_i / \partial X_j \right)_{X_i=X_j=0} \quad (3)$$

したがって、

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + X_i \epsilon_i^i + X_j \epsilon_i^j + \dots \quad (4)$$

本研究で採用した多種合金を同時に測定する起電力法は

(3) C. Wagner: *Thermodynamics of Alloys*, Addison Wesley Press, (1952).

(4) J.M. Dealy and R.D. Pehlke: Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 88.

* 名古屋大学工学部鉄鋼工学科 (Department of Iron and Steel Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

** Department of Chemical and Metallurgical Engineering, University of Michigan, Michigan, U. S. A.

(1) J. F. Elliott, M. Gleiser and V. Ramakrishna: *Thermochemistry for Steelmaking*, Addison Wesley Press, Vol 2 (1963), p. 562.

(2) O. Kubaschewski and J. A. Catterall: *Thermodynamic Data of Alloys*, Pergamon Press, (1956).

Elliott ら⁽⁵⁾ にはじまり、その後改良^{(6)~(8)} されて今日に至ったが、この方法による非鉄溶融 3 元合金の相互作用係数の測定^{(8)~(10)} も最近二、三見うけられる。

II. 実験方法

本研究で使用したガルバ電池は、

(Only two of five leads and alloys shown)

1. Tygon tubing
2. Pyrex cell head
3. Helium inlet vacuum outlet
4. Chromel wound resistance furnace
5. Electrolyte
6. Alloy
7. Porcelain saddles
8. Thermocouple
9. Clamp
10. Tantalum lead inside Vycor sheath
11. Porcelain thermocouple sheath
12. 6.4 cm O.D. Vycor cell tube
13. Al_2O_3 cell cover
14. Al_2O_3 lead protection sheath
15. 5.1 cm I.D. $\times$ 8.9 cm Al_2O_3 crucible
16. 1.6 cm I.D. $\times$ 2.5 cm Al_2O_3 crucible
17. Zinc standard
18. Tantalum lead

Fig. 1 Cell assembly.

この電池により、 $450^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ の温度範囲で起電力を測定し、得られた値から合金中の Zn の活量係数を計算し、ついで $\ln \gamma_{\text{Zn}}$ と溶質成分の関係から Zn-Zn と Zn-Sn の相互作用母係数を求めた。

使用したガルバ電池の装置を Fig. 1 に示した。高さ 2.5 cm, 径 1.6 cm の再結晶アルミナ坩堝を Zn あるいは Pb 合金電極の容器として使用した。この電極坩堝は高さ 8.9 cm, 径 5.1 cm の再結晶アルミナ容器に入れ、ついでこれを長さ 69 cm, 径 6.4 cm の Vycor 管中に収めた。この Vycor 管は電極線と熱電対が挿入できる細管を有するところの Pyrex 製キャップを備える。

電極線は 18 ゲージのタンタル線であつた。ガルバ電池とクロメル-アルメル熱電対の起電力測定には Leeds and Northrup 精密電位差計を使用した。電解液は 5% ZnCl_2 を含有する KCl と LiCl の共晶混合物である。

電解液として使用した塩、KCl, LiCl, ZnCl_2 は J.T. Backer 製最純試薬品を、Pb と Zn は American Smelting and Refining Company 製を、また Sn は Vulcan Materials Company 製を用い、これらの金属の純度はいずれも 99.99 + % であつた。

電池を構成する前に浸漬操作を行なつた。これは絶縁管を有する電極線を電極金属または合金中に浸漬する操作をいう。

まず、純 Zn または Pb 合金を入れた坩堝を銅製浸漬コップに環状に入れ、これを Vycor 管に収める。ついで真空と He ガス導入を数回繰り返して、最後に大気圧より少しく過圧とする。この Vycor 管を約 450°C に保つた電気炉に挿入し溶解する。溶解後 He ガスを増加し、各電極のピンチコックを順次ゆるめて、電極線を Zn または Pb 合金中に押入する。約 2 min 間垂直方向に電極線を上下して電極線の表面をぬらし、かつ合金の均一化をはかり、その後電極線を坩堝底より少しく上に保ちピンチコックを締める。浸漬終了後 Vycor 管を炉より取り出して冷却する。浸漬操作中は電気炉を約 450°C に保持する。

電解液として使用する KCl と LiCl の共晶混合物は、あ

Table 1 Experimental results for binary

Run	T°C	X_{Zn}														
		0.0150			0.0150			0.0220			0.0250			0.0300		
		E_{mv}	a_{zn}	γ_{zn}	E_{mv}	a_{zn}	γ_{zn}	E_{mv}	a_{zn}	γ_{zn}	E_{mv}	a_{zn}	γ_{zn}	E_{mv}	a_{zn}	γ_{zn}
1 and 2	450	44.22	0.242	16.1	43.56	0.247	16.5	31.00	0.370	16.8	28.52	0.400	16.0	21.33	0.504	16.8
	500	55.35	0.190	12.7	54.96	0.192	12.8	41.52	0.287	13.1	38.44	0.315	12.6	30.91	0.395	13.2
	550	66.48	0.153	10.2	66.36	0.154	10.3	52.04	0.230	10.5	48.36	0.256	10.2	40.48	0.319	10.6
	600	77.61	0.127	8.47	77.76	0.127	8.44	62.56	0.189	8.61	58.28	0.212	8.49	50.06	0.264	8.81
	650	88.74	0.107	7.16	89.16	0.106	7.08	73.08	0.159	7.23	68.20	0.180	7.20	59.63	0.223	7.44

- (5) J.F. Elliott and J. Chipman : Trans. Faraday Soc., **47** (1951), 138.
 (6) T.C. Wilder and J.F. Elliott : J. Electrochem. Soc., **107** (1960), 628.
 (7) M. Weinstein and J.F. Elliott : J. Electrochem. Soc., **110** (1963), 792.

- (8) W.M. Boorstein and R.D. Pehlke : J. Electrochem. Soc., **111** (1964), 1269.
 (9) T.C. Wilder and J.F. Elliott : J. Electrochem. Soc., **111** (1964), 352.
 (10) J.V. Gluck and R.D. Pehlke : Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 233.

らかじめその約 170 g を別の電気炉を用いて真空中 500°C で溶融し、そのまま 4 hrs 放置した。ZnCl₂ は約 200°C で

III. 実験結果

Table 2 Experimental results for ternary Pb-Zn-Sn system.

Run	X_{Zn}	$T^{\circ}C$	X_{Sn}											
			0.0150			0.0250			0.0375			0.0500		
			E_{mv}	α_{zn}	γ_{zn}	E_{mv}	α_{zn}	γ_{zn}	E_{mv}	α_{zn}	γ_{zn}	E_{mv}	α_{zn}	γ_{zn}
3	0.0150	450	43.10	0.251	16.7	45.74	0.230	15.3	48.62	0.210	14.0	49.30	0.205	13.7
		500	54.26	0.196	13.1	56.85	0.181	12.1	59.79	0.166	11.1	60.48	0.163	10.8
		550	65.42	0.158	10.5	67.96	0.147	9.80	70.95	0.135	9.01	71.66	0.133	8.84
		600	76.58	0.131	8.70	79.07	0.122	8.14	82.12	0.113	7.51	82.84	0.111	7.37
		650	87.74	0.110	7.34	90.18	0.104	6.90	93.28	0.096	6.38	94.01	0.094	6.27
4	0.0250	450	30.22	0.379	15.2	31.87	0.360	14.4	32.26	0.355	14.2	34.96	0.326	13.0
		500	40.10	0.300	12.0	41.78	0.285	11.4	42.11	0.282	11.3	44.82	0.260	10.4
		550	49.98	0.244	9.77	51.69	0.233	9.31	51.96	0.231	9.24	54.69	0.214	8.56
		600	59.86	0.204	8.14	61.60	0.194	7.78	61.81	0.193	7.73	64.56	0.180	7.19
		650	69.74	0.173	6.92	71.51	0.166	6.62	71.66	0.165	6.60	74.42	0.154	6.15
5	0.0375	450	15.90	0.600	16.0	17.62	0.568	15.1	19.13	0.541	14.4	20.69	0.515	13.7
		500	24.64	0.477	12.7	26.34	0.453	12.1	27.89	0.433	11.5	29.35	0.414	11.0
		550	33.38	0.390	10.4	35.06	0.372	9.92	36.64	0.356	9.49	38.02	0.342	9.13
		600	42.13	0.326	8.70	43.78	0.312	8.32	45.39	0.299	7.98	46.69	0.289	7.71
		650	50.87	0.278	7.42	52.50	0.267	7.12	54.15	0.256	6.83	55.35	0.249	6.63
6	0.0500	450	7.69	0.781	15.6	10.61	0.711	14.2	10.63	0.711	14.2	12.91	0.661	13.2
		500	15.82	0.622	12.4	18.76	0.569	11.4	18.77	0.569	11.4	20.98	0.533	10.7
		550	23.94	0.509	10.2	26.91	0.468	9.36	26.92	0.468	9.36	29.04	0.441	8.82
		600	32.07	0.426	8.53	35.06	0.394	7.87	35.07	0.394	7.87	37.11	0.373	7.46
		650	40.19	0.364	7.28	43.20	0.337	6.75	43.21	0.337	6.75	45.18	0.321	6.42

別に乾燥した。

電池の構成はつぎのごとく行なった。浸漬ずみの電極線を有する純 Zn と Pb 合金の 5 個の坩堝を電池坩堝に入れる。5% に相当する ZnCl₂ をこの坩堝に加え、これに別の電気炉より取り出した KCl と LiCl の溶融混合物をただちに注入する。電池坩堝はついで Vycor 管に収め、ただちに真空と He 導入を数回繰り返すことによって He 雰囲気とし、これを電気炉に挿入する。

電池は液相の均一化のために 36 hrs, 500°C に保ち、その後起電力の最初の読みを取った。起電力は温度を上昇ならびに下降して、450°C~650°C の温度範囲で 50°C 間隔で測定し、一定温度における読みは 15 min 間隔に 4, 5 回

Pb-Zn system.

0.0370			0.0375			0.0500		
E_{mv}	α_{zn}	γ_{zn}	E_{mv}	α_{zn}	γ_{zn}	E_{mv}	α_{zn}	γ_{zn}
14.64	0.625	16.9	13.88	0.640	17.1	7.04	0.798	16.0
23.76	0.490	13.2	22.63	0.507	13.5	15.17	0.634	12.7
32.88	0.396	10.7	31.39	0.413	11.0	23.29	0.518	10.4
41.99	0.327	8.85	40.15	0.344	9.17	31.42	0.434	8.67
51.11	0.277	7.47	48.90	0.292	7.80	39.55	0.370	7.40

取り、これを平均した。電気炉は 45~60 min 間の測定中 $\pm 1^{\circ}C$ の一定温度に保持した。温度を変化した後つぎの温度における測定まで約 3 hrs 経過し、また全実験は約 70 hrs を要した。

各合金の Zn の活量係数は起電力の測定値より次式によって計算した。

$$\gamma_{zn} = 1/X_{zn} \exp(-nFE/RT) \quad (5)$$

ここに、 γ_{zn} : Zn の活量係数 E : 起電力
 X_{zn} : Zn のモル分率 R : ガス恒数
 n : 原子価 T : 絶対温度
 F : ファラデー恒数

Pb-Zn 2 元系と Pb-Zn-Sn 3 元系の実験結果をそれぞれ Table 1 と 2 に示した。

Pb-Zn 2 元系の Zn の活量を他の研究者の結果と比較して Fig. 2 に示したが、本研究結果は Kleppa の結果⁽¹¹⁾ とよく一致することがわかる。

Zn の一定モル分率における $\ln \gamma_{zn}$ と X_{Sn} との関係は Fig. 3 と 4 に例示した。この程度の稀薄溶液ではこれらの関係は直線的であるから、図中の直線はすべて最小自乗法によった。 $X_{zn}=0.025$ と $X_{zn}=0.0375$ の場合においてもほぼ同様な関係が成り立つ。 $\ln \gamma_{zn}$ と X_{Sn} の関係から $X_{Sn}=0$ における $\partial \ln \gamma_{zn} / \partial X_{Sn}$ の値を求め、得られた値を Zn のモル分率に関し Fig. 5 に示した。Fig. 5 における $X_{zn}=0$ への外挿値は Zn に対する Sn の相互作用母係数 ϵ_{zn}^{Sn} である。

Fig. 6 には Pb-Zn 2 元系の $\ln \gamma_{zn}$ の値を Zn のモル分率に関し図示した。この $\ln \gamma_{zn}$ は Pb-Zn-Sn 3 元系の ($\ln \gamma_{zn}$) _{$X_{Sn}=0$} に相当するから、 $X_{zn}=0$ における直線の勾配

(11) O.J.Kleppa: J.Am. Chem. Soc., **74**(1952), 6052.

は相互作用母係数 ϵ_{Zn}^{Zn} である。

Dealy と著者の一人⁽⁴⁾は相互作用母係数と絶対温度の逆

Fig. 7 と 8 には相互作用母係数を絶対温度の逆数に關
示したが、(6)式から推察できるとく厳密な直線性が

Fig. 2 Activity of zinc in dilute solution in liquid lead.

Fig. 3 Logarithm of zinc activity coefficient versus mole fraction tin at 0.015 mole fraction zinc.

Fig. 4 Logarithm of zinc activity coefficient versus mole fraction tin at 0.050 mole fraction zinc.

数が直線的であることを示す次式を導出した。

$$\therefore \partial \epsilon_i^j / \partial (1/T) = 1/R (\partial^2 H / \partial X_i \partial X_j)_{X_i=X_j=0} \quad (6)$$

Fig. 5 Slope of zinc activity coefficient-tin relation at infinite tin dilution versus mole fraction zinc.

Fig. 6 Logarithm of zinc activity coefficient versus mole fraction zinc for lead-zinc binary.

Fig. 7 Zinc-tin interaction parameter versus reciprocal temperature.

認められる。

得られた相互作用母係数は次式によつて表現出来る。

$$\epsilon_{Zn}^{Sn} = -4273/T + 1.523 \quad (7)$$

$$\epsilon_{Zn}^{Zn} = -5615/T + 7.889 \quad (8)$$

なお、一定の Sn モル分率における $\ln \gamma_{Zn}$ と X_{Zn} との

関係から出発しても全く同一の ϵ_{Zn}^{Sn} を求めることが出来る。

Fig.8 Zinc-zinc interaction parameter versus reciprocal temperature.

IV. 考 察

ガルバニ電池による稀薄溶液の研究には、とくに合金と電解液の置換反応による誤差に注意を払わなければならない。

Pb-Zn 2 元系の場合は両金属の塩化物の生成自由エネルギーの差が比較的大きいから、かなりの低 Zn 濃度までも起電力測定が可能である。最近 Wagner と Werner⁽¹²⁾ は、

(12) C.Wagner and A.Werner: J.Electrochem. Soc., 110(1963), 326.

ガルバニ電池による合金の活量測定における置換反応の誤差を見積る式を導出した。本系における誤差を Wagner らの式を用いて見積つてみると、Pb-Zn 2 元系では 500°C における相対誤差は $X_A=0.01$ で約 2×10^{-5} である。Sn を含む稀薄 3 元系溶液においても置換反応によつて生ずる誤差は同程度と考えてよい。

本実験では一定温度における起電力の変動は 0.05 mV 以下であり、温度を上下することによつて生じたその変動は 1.5 mV 以下であつた。

得られた ϵ_{Zn}^{Zn} はかなり小さい値であるから、Pb-Zn 2 元稀薄溶液の Zn の活量はほとんど Henry の法則にしたがうといえる。

V. 総 括

4 個の合金が同時に測定できる起電力法を用いて、Pb-Zn 2 元系ならびに Pb-Zn-Sn 3 元系の相互作用係数を 450°~650°C において測定した。

相互作用係数 ϵ_{Zn}^{Sn} と ϵ_{Zn}^{Zn} は絶対温度の逆数に関し直線的に変化する。この研究によつて得られた結果は次式によつて与えられる。

$$\epsilon_{Zn}^{Sn} = -4273/T + 1.523$$

$$\epsilon_{Zn}^{Zn} = -5615/T + 7.889$$