Zn₂SiO₄ の標準生成ギブズエネルギー*

田 中 則 充¹ 井 関 隆 士² 凌 楽³
真 保 良 吉⁴ 小 川 修⁵

Standard Gibbs Energy of Formation of Zn₂SiO₄

by Norimitsu TANAKA¹, Takashi ISEKI², Le LING³
Ryokichi SHIMPO⁴ and Osamu OGAWA⁵

1. Japanese Patent Office (formerly graduate student, The University of Tokyo)
2. Central Research Laboratory, Sumitomo Metal Mining Co. (formerly graduate student, The University of Tokyo)
3. Central Research Laboratory, Dowa Mining Co., Ltd. (formerly graduate student, The University of Tokyo)
4. Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656
5. Graduate School of Engineering, The University of Tokyo (Retired)

An experimental study was carried out to determine the standard Gibbs energy of formation of zinc orthosilicate, ΔG_f° (Zn₂SiO₄), for the purpose of controlling zinc vapor pressure by utilizing the equilibrium reaction between Zn₂SiO₄ and a CO-CO₂ gas mixture. A CO-CO₂ gas mixture of fixed composition was passed through a column of synthesized granular Zn₂SiO₄ placed in a uniform temperature zone of a furnace, and the equilibrium CO-CO₂-Zn(g) gas mixture from the following reaction

was contacted with a molten Cu-Zn alloy placed in the same uniform temperature zone, where another equilibrium was made attain between the gas phase and the molten alloy. From the zinc content and the known thermodynamic data of the alloy, p_{Zn} in the gas phase was obtained and from which, being combined with the composition of the CO-CO₂ gas mixture, p_{CO} and p_{CO_2} were calculated. Those partial pressures were then used to calculate the standard Gibbs energy change of the above reaction, which was combined with the available standard Gibbs energies of formation of CO, CO₂, and SiO₂ to determine ΔG_f° (Zn₂SiO₄). The result is as follows:

$$\Delta G_f^\circ (\text{Zn}_2\text{SiO}_4) = 0.613T - 1,951 (\pm 7) \text{ (kJ/mol) } [1,423 - 1,573 \text{ K}]$$

KEY WORDS: ISP, Silicate Slag, Zinc Silicate, Zinc Vapor Pressure Control, Standard Gibbs Energy of Formation

1. 緒 言

ISP の熔鋇炉 (ISF) では還元性雰囲気金を金属鉄が生成しない程度に調節するため、スラグ中には約 8 mass % の ZnO が残存し、Zn 蒸気を含む気相と平衡している。したがって、ISF スラグに関する平衡実験を行う際には Zn 蒸気圧を制御することが望ましいが、装置や方法が煩雑になるため、そのような研究の例はあまり多くない (Richards and Thorne, 1961) (吾妻ら, 1965,

1969)。また、それらの研究においては固体の ZnO との平衡反応

によって Zn 蒸気を発生させ、その Zn 蒸気を含む反応ガスを、組成を変化させることなくスラグ表面に導いて、熔融スラグ中の ZnO と次の平衡反応

を行わせている。この場合、純粋な ZnO(s) を活量の基準としたスラグ中の ZnO の活量 a_{ZnO} は、両方の反応の平衡定数 K_1 と K_2 によって

$$a_{\text{ZnO}} = \frac{K_1}{K_2} \dots\dots\dots (3)$$

と表される。実際の ISF スラグにおける ZnO の含有量は上述したように 8 mass % 程度であるから、ZnO の活量係数 γ_{ZnO} が例えば 3 であるとしても a_{ZnO} は高々 0.2 と見積もられる。そこで、 T_2 が 1,523 K の場合に Barin (1989) のデータ集から K_1 と K_2 を計算してみると、(3) 式の a_{ZnO} が 0.2 以下になるためには T_1 が

* 1997 年 8 月 20 日受付 1998 年 6 月 30 日受理 資源・素材 '95 (するが) および資源・素材学会 1996 年度春季大会において一部発表
1. 特許庁 (前 東京大学大学院生)
2. 住友金属鉱山(株) (前 東京大学大学院生)
3. 同和鉱業(株) (前 東京大学大学院生)
4. 正会員 工博 東京大学助手 工学系研究科金属工学専攻
5. 正会員 工博 元・東京大学教授
[著者連絡先] FAX 042-365-9321 (小川 修)
キーワード: ISP, 珪酸塩スラグ, 珪酸亜鉛, 亜鉛蒸気圧制御, 標準生成ギブズエネルギー

1,373 K 以下、すなわち Zn 蒸気発生部の温度をスラグの温度より 150 K 以上も低く設定しなければならない。しかも、Zn 蒸気発生部で生じた平衡混合ガスは、スラグに到達するまでに温度が少しでも下がると直ちに反応 (1) の逆反応で ZnO(s) を生成してガス組成が変化するために (3) 式が成立しなくなる。したがって、このような実験を行う際の炉は、Zn 蒸気発生部からスラグ側に向かって温度が単調に増加するような温度分布を備え、なおかつ蒸気発生部とスラグにおける反応の平衡到達を保証するため、それぞれの部位に適当な長さの均熱帯を持つことが必要で、 T_1 と T_2 の差が大きくなるにつれてこのような温度分布の実現は難しくなる。

スラグ中の a_{ZnO} を規定するには、上述したような気相中の p_{Zn} を制御する以外にも、例えば Cu-Zn 合金と熔融スラグを接触させる方法もある (武田, 1994) (Surapunt ら, 1995)。しかしその場合は、必然的に合金中の Zn が揮発して失われるため、 p_{Zn} をある程度以上大きく設定する際には閉鎖系を利用する等の制約を伴う。

そこで著者らは、Zn 蒸気発生部に Zn_2SiO_4 (正珪酸亜鉛) を用いることで炉の温度分布に対する制約を緩和することとした。即ち、ある温度で

の反応を平衡に到達させることによって Zn 蒸気圧を制御する方法である。この場合には、たとえ Zn 蒸気発生部の温度がスラグの温度と同じでも、 p_{Zn} の平衡値が反応 (1) の場合より小さく、したがってスラグ中の a_{ZnO} は 1 以下に保たれるので、炉の温度分布に対する制約は比較的緩やかである。

他方、反応 (1)、(4) のいずれを利用する場合でも、スラグへ導く混合ガス中の p_{Zn} は実測するわけではなく平衡計算の値を用いるので、Zn 蒸気発生部における反応が平衡に到達していることが保証されていなければならない。そこで、予備的な実験において反応 (4) で生成するガスを熔融 Cu あるいは Cu-Zn 合金と 1,473 K で平衡させ、得られた Cu-Zn 合金の平衡組成に基づいて阿座上・矢澤 (1968) による Cu-Zn 系の活量データから計算した p_{Zn} を、Barin (1989) の集録データから求めた反応 (4) の平衡定数によって計算される値と比較したところ、後者は前者の約 2 倍になるという食い違いが明らかになった。そして、以下に述べる理由からその原因は、各物質の標準生成ギブズエネルギーのうち、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ に関する値に含まれる誤差であると結論した。

Barin (1989) によれば、反応 (4) に含まれる各物質の標準生成ギブズエネルギー ΔG_f° は 1,473 K において次のように与えられている。

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$:	-1021.305	(kJ)
$\text{CO}(\text{g})$:	-241.388	(kJ)
$\text{Zn}(\text{g})$:	0	(kJ)
$\text{CO}_2(\text{g})$:	-396.167	(kJ)
$\text{SiO}_2(\text{s})$:	-649.080	(kJ)

このデータから計算される反応 (4) の標準ギブズエネルギー変化 ΔG_r° は 62.670 kJ となり、この値は上に示した各物質 [$\text{Zn}(\text{g})$ の ΔG_f° は基準値であるから除外] の ΔG_f° に比べて絶対値が小さく、特に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ の標準生成ギブズエネルギー $\Delta G_f^\circ (\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ と比べた場合に著しい。したがって、 $\Delta G_f^\circ (\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ にわずかな相対誤差が含まれると、それが ΔG_r° に大きく影響することが予想される。一方、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{SiO}_2(\text{s})$ のような基本的物質に関するデータは十分に確立されたものとみなすことができ、さらに、阿座上・矢澤 (1968) による Cu-Zn 系の活量データも、

その実験データにばらつきが少ないことから信頼性が高いと思われる。

以上の理由から、Cu-Zn 合金の組成から求めた p_{Zn} と反応 (4) の平衡定数から計算した p_{Zn} に大きな差が生じたのは、 $\Delta G_f^\circ (\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ に含まれる誤差が原因であると考えざるを得ない。

したがって本研究では、 $\Delta G_f^\circ (\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ を改めて決定することとした。実際には、まず反応 (4) の標準ギブズエネルギー変化 ΔG_r° を求め、それと Barin (1989) による $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、および $\text{SiO}_2(\text{s})$ の ΔG_f° を組み合わせて $\Delta G_f^\circ (\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ を決定した。

2. 実験

2・1 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ の合成

$\text{ZnO}(\text{s})$ と $\text{SiO}_2(\text{s})$ の粉末試薬を 2:1.2 のモル比で混合し、固体間の反応性を高めるためペレット状に圧縮成形した。これを空気雰囲気中 1,523 K に 24 h 保持し、

の反応で $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ を合成した。得られた $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ は、ガスの通気性を確保するために粗く最大 5 mm 程度に砕いて使用した。化学式 Zn_2SiO_4 における ZnO と SiO_2 の化学量論比 2:1 より SiO_2 の混合割合を 20 % 多くしたのは、反応 (4) における SiO_2 飽和の条件を保証するため、および反応 (5) において混合の不均一に起因する未反応の $\text{ZnO}(\text{s})$ を極力少なくして、反応 (1) の影響を避けるためである。 $\text{ZnO}(\text{s})$ と $\text{SiO}_2(\text{s})$ がモル比でちょうど 2:1 の場合は、合成直後の試料に X 線回折で $\text{ZnO}(\text{s})$ の残留が認められ、 CO-CO_2 混合ガスと 1,423 K で 20 h 反応させても回折パターンに微細ではあるが ZnO のピークが観察された。しかし、 $\text{SiO}_2(\text{s})$ を 20 % 増量した場合には、Fig. 1 に示すように合成直後の試料にも $\text{ZnO}(\text{s})$ の回折ピークは認められなかった。ただし、当然ながら $\text{SiO}_2(\text{s})$ の小さなピークが認められたので、ここで得られた $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ は厳密には [$\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s})$] を意味している。

なお、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ を合成する際に ZnSiO_3 (メタ珪酸亜鉛) の生成が懸念されるが、文献 (例えば Roth et al., 1981) によれば ZnSiO_3 の安定領域は 1,123 K 以上でおよそ 30 ~ 90 atm の圧力下とされているので、本研究の条件では生成しない。

2・2 実験装置

Fig. 2 に装置の概略を示す。石英製反応容器上部の太い部分

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of synthesized $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ after being reacted with a CO-CO_2 gas mixture at 1,423 K and reference diffraction patterns for $\text{ZnO}(\text{s})$, $\text{SiO}_2(\text{s})$, and $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$.

Fig. 2 Schematic of apparatus.

に粒状の Zn₂SiO₄(s) [図中では Zn₂SiO₄(+SiO₂)] を充填し、その中に Cu または Cu-Zn 合金を入れたるつばを埋め込んだ状態で、この反応容器を上端が閉じた石英管内の上端内壁に接するように配置した。そしてこの石英管の閉じた上端からるつばの下部までが炉の均熱帯に収まるように全体の位置を定めた。こうすることによって、装置の下方から反応容器内に導入された CO-CO₂ 混合ガスは粒状の Zn₂SiO₄(s) と反応しながら上昇し、最終的には (4) 式の反応が均熱帯で進行する。そして、生成した CO-CO₂-Zn(g) 混合ガスは石英管の閉じた上端 (均熱帯内) にぶつかり、その一部がるつば内へ下降あるいは拡散し、途中で冷却されることなく熔融合金と接触する。均熱帯の温度は Pt-Pt-13 % Rh 熱電対によって ± 1 K の精度で制御した。反応容器の上縁には 4 箇所 V 字型 (幅約 3 mm, 長さ約 5 mm) の切れ込みがあり、ガスは最終的にこれらの切れ込みを通して反応容器外に排出される。なお、本研究で用いた CO-CO₂ 混合ガスはボンベ内に均一組成で充填されているため、ボンベを使い切るまで組成が一定に保たれる。

合金と Zn₂SiO₄(s) は接触しても反応しないので、両方を同じるつばに入れて CO-CO₂ 混合ガス雰囲気中で直接平衡させることも可能であるが、本研究に続けて行う予定の ISF スラグに関する実験の場合と条件を合わせるため、Zn 蒸気発生部はるつばの外に設けた。

2・3 実験方法

石英反応容器のくびれた部分に置いた多孔質アルミナ板の上に粒状の Zn₂SiO₄(s) を適当な厚さに入れ、純 Cu または Cu-Zn 合金 (35 mass % Zn) 約 10 g を入れたアルミナるつば (95 mass % Al₂O₃) またはマグネシアるつばを置いた後、その周囲に Zn₂SiO₄(s) を充填した (合計約 35 g)。混合ガスは実験に先立って 100 ml/min の流量で 10 min 流し、石英管内をほぼ混合ガスで置換した後、所定の流量に調節して所定時間の実験を行った。実験終了後、炉から取り出した合金試料はるつばごと水冷し、得

られた合金は表面の酸化被膜を研磨して取り除き、ドリルによって削り屑を採取して分析に供した。分析は ICP 発光分光分析によった。

なお、本研究のアルミナるつばは実験中に朝顔の花のような形に変形する場合があった。これはるつば中の Al₂O₃ および 5 mass % 程度含まれる SiO₂ が Zn(g) および CO₂(g) と反応してアルミン酸亜鉛あるいはアルミノ珪酸亜鉛を生成したためと考えられ、温度が高い場合および Zn(g) を放出しながら平衡値に近づく Cu-35 mass % Zn 合金を出発試料とした場合に變形が著しく、るつばが石英管の上部内壁に付着して取り出せなかったり、取り出せても合金の mass % Zn が異常な値を示すことがたびたび起きた。一方、ZnO と化合物を生成しないマグネシアるつばの場合には問題がなく、本研究のように特殊なガス雰囲気で行う実験においては、るつばと内容物との反応以外にも注意が必要である。幸いに、アルミナるつばで得られた異常なデータは、正常なものと容易に区別できたのですべて結果から除外した。

2・4 測定原理

ある時間内に粒状 Zn₂SiO₄(s) の層に流す CO(g) と CO₂(g) のモル数をそれぞれ n_{CO} , n_{CO_2} とし、反応 (4) によって n_{Zn} モルの Zn 蒸気が生成したとすれば、反応後に存在する各気体および気体全体のモル数は

$$\text{CO: } n_{\text{CO}} - n_{\text{Zn}} \quad (\text{mol})$$

$$\text{CO}_2: n_{\text{CO}_2} + n_{\text{Zn}} \quad (\text{mol})$$

$$\text{Zn: } n_{\text{Zn}} \quad (\text{mol})$$

$$\text{total: } n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{Zn}} \quad (\text{mol})$$

であり、反応管内の全圧は 1 atm としてよいので各気体の分圧は

$$p_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}} - n_{\text{Zn}}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{Zn}}} \quad (\text{atm}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{Zn}}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{Zn}}} \quad (\text{atm}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$p_{\text{Zn}} = \frac{n_{\text{Zn}}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{Zn}}} \quad (\text{atm}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

で与えられ、さらに $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{CO}} = k$ と置けば p_{CO} と p_{CO_2} は

$$p_{\text{CO}} = \frac{1 - (2+k)p_{\text{Zn}}}{1+k} \quad (\text{atm}) \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{k + p_{\text{Zn}}}{1+k} \quad (\text{atm}) \quad \dots\dots\dots (10)$$

で表される。ここで k の値は CO-CO₂ 混合ガスの組成で決まり、 p_{Zn} は直ぐ後で示すように Cu-Zn 合金の分析値と温度から求まるので p_{CO} と p_{CO_2} が計算できる。そして、反応 (4) が平衡に達しているならば、その平衡定数 K_4 は各気体の分圧と次式

$$K_4 = \left(\frac{p_{\text{Zn}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

で関連付けられる。なおここで、Zn₂SiO₄(s) および SiO₂(s) の活量は共に純粋な固体であるから 1 とした。

p_{CO} と p_{CO_2} を (9) 式と (10) 式の形で表すことには意味がある。なぜなら、ガスの流量は気温や大気圧の影響を受けるため長時間にわたって制御することは容易でなく、一般に n_{CO} と n_{CO_2} にはかなりの誤差を伴うからである。これに対して k は CO-CO₂ 混合ガスの組成比であり、本研究のようにボンベに充填された混合ガスを直接を用いる方式では、組成の経時変化を問題にする必要がない。したがって、(9) 式と (10) 式で計算することにより、 p_{CO} と p_{CO_2} が混合ガスおよび合金の分析値と同じ精度で求まることが保証される。ただし、後述するように反応 (4) の平衡到達時間は流量の影響を受けるので、実験における流量の制御は必要で

ある。

熔融 Cu-Zn 合金における Zn の活量係数 γ_{Zn} と Cu のモル分率 N_{Cu} との関係は、阿座上・矢澤 (1968) により温度 T K において $R T \ln \gamma_{\text{Zn}} = -6,400 N_{\text{Cu}}^2$ [$R = 1.987 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]

$$[1,123 \sim 1,473 \text{ K}] \dots\dots (12)$$

のように報告されている。ただし、Zn の活量の基準状態は純粋な Zn (l) である。他方、純粋な Zn (l) の蒸気圧 p_{Zn}° (Torr) は Kubaschewski and Alcock (1979) により温度 T の関数として次式で与えられている。

$$\log p_{\text{Zn}}^{\circ} (\text{Torr}) = -\frac{6,620}{T} - 1.255 \log T + 12.34 \dots\dots (13)$$

なお、阿座上・矢澤 (1968) は Zn (l) の蒸気圧として Hultgren ら (1963) が集録したデータを用いた (阿座上, 私信)。その際、1,200 K までしかないデータを 1,473 K まで外挿したが、その方法や外挿後の p_{Zn}° は示されていない。そこで、本研究で必要とする高温側、すなわち 1,000 K, 1,100 K, および 1,200 K において Kubaschewski and Alcock (1979) が与えている (13) 式と Barin (1989) による集録値を Hultgren ら (1963) の値と比較したところ、Hultgren らの値がそれぞれ 0.114 atm, 0.409 atm, および 1.17 atm であるのに対して Kubaschewski and Alcock の値は 0.119 atm, 0.421 atm, および 1.20 atm, また、Barin の値は 0.120 atm, 0.430 atm, および 1.24 atm であったので、Hultgren らの値に近い Kubaschewski and Alcock の (13) 式を採用した。(12) 式と (13) 式より、合金の分析値から Zn のモル分率 N_{Zn} が分かれば、その合金と T K で平衡する気相中での Zn の蒸気圧 p_{Zn} (atm) は

$$p_{\text{Zn}} (\text{atm}) = \frac{p_{\text{Zn}}^{\circ}}{760} \cdot N_{\text{Zn}} \cdot \exp \left\{ \frac{-6,400(1-N_{\text{Zn}})^2}{RT} \right\} \dots\dots (14)$$

によって求められる。したがって、この p_{Zn} と CO-CO₂ 混合ガスの組成比 k を (9), (10) 式に代入することによって p_{CO} と p_{CO_2} が求まり、(11) 式によって K_4 が、そして

$$\Delta G_4^{\circ} = -RT \ln K_4 \dots\dots (15)$$

の関係から ΔG_4° が決定される。

2・5 平衡到達の条件

前述した測定原理に基づいて反応 (4) の標準ギブズエネルギー変化 ΔG_4° を決定するためには、反応 (4)、および熔融 Cu-Zn 合金と気相との反応の両方において平衡が達成されていなければならない。前者の平衡達成は温度、混合ガス流量、および Zn₂SiO₄ (s) の粒度に影響され、粒度をほぼ一定に保つならば、温度が低いほど、また、ガス流量が大きいほど平衡から外れやすい。他方、

後者の平衡達成は温度および気相と合金との接触時間に主として影響され、温度が低いほど、また、接触時間が短いほど平衡からの外れが大きい。

2・5・1 混合ガス流量の範囲 そこでまず初めに、反応 (4) の平衡達成に必要な混合ガス流量の範囲を決定する実験を行った。実験温度および実験時間はそれぞれ 1,423 K および 10 h とし、混合ガス流量と熔融 Cu への Zn 溶解量との関係を調べた。1,423 K という温度は、本報に続いて報告する予定のスラグに関する研究で反応 (4) を行わせる際の最低温度に近く、この温度において平衡達成に必要な混合ガス流量の範囲が決定されれば、同じガス流量に対するこれより高い温度での平衡達成は保証されるはずである。なお、用いた CO-CO₂ 混合ガスの組成は CO 濃度で 82.1 mol % であった。

混合ガス流量に関する結果を Fig. 3 に示す。これによれば Zn の溶解量は混合ガス流量 7.8 ml/min 付近で最大となり、これを過ぎると流量の増加とともに減少する傾向にある。しかし、後に示す平衡実験の結果 (Table 1) から分かるように、本研究の場合、実験条件が同じであっても合金の Zn 溶解量は最大で 0.5 mass % 強も異なっている。したがって Fig. 3 においては、少なくとも流量 3.9 ~ 7.8 ml/min 付近では Zn 溶解量がほぼ一定であったと考えるのが妥当である。一方、流量が増すにつれて Zn 溶解量が減少する傾向は明らかであるので、反応 (4) が平衡に達するのは流量が 7.8 ml/min 以下と判断した。

このように、かなり小さい流量でないと反応 (4) が平衡に達しないのは、反応生成物である SiO₂(s) が粒状 Zn₂SiO₄(s) の表面を覆うためと考えているが、その検証は行っていない。因みに、著者の 1 人が以前に粒状の ZnO(s) と CO-CO₂ 混合ガスで Zn 蒸気圧を制御した際には、同程度の規模の装置と温度で CO を 150 ml/min 以上流しても、反応 (1) の平衡は保たれていた (吾妻ら, 1964)。ZnO(s) の場合は $a_{\text{ZnO}} = 1$ で反応しやすいこともあるが、反応生成物が気体のみである点が Zn₂SiO₄(s) の場合と大きく異なる。

なお、混合ガスの流量が少ない場合には、装置内の温度勾配に基づく気体の熱拡散、および反応容器を出た CO-CO₂-Zn(g) 混合ガスが、排気系統の均熱帯より下方で冷却される際に ZnO(s) および Zn₂SiO₄(s) を生成することによる気体組成の不均一化が懸念されるが、これらについては考察で触れる。

2・5・2 平衡到達時間 次に、7.8 ml/min 以下の流量範囲で時間を変化させた実験を行って熔融合金と気相との平衡到達に必要な時間を調べた。実験温度と混合ガス組成は前と同じで、

Fig. 3 Effect of CO-CO₂ gas flow rate on mass % Zn in Cu-Zn alloy at 1,423 K (composition of gas mixture: 82.1 mol % CO-17.9 mol % CO₂, experiment time: 10 h).

Fig. 4 Variation of zinc contents in Cu-Zn alloys with time at 1,423 K.

混合ガス流量として3.9 ml/min および 7.8 ml/min を選んだ。また、Cu だけでなく Cu-35 mass % Zn 合金も出発試料として用い、Cu が平衡値まで Zn を吸収する時間と Cu-35 mass % Zn 合金が平衡値まで Zn を放出する時間の両方から平衡の達成を確認した。

なお、Cu-35 mass % Zn 合金の場合には、反応 (4) からの CO-CO₂-Zn(g) 混合ガスに過剰の Zn 蒸気が含まれて運ばれることになるが、るつば内に SiO₂(s) が存在しないので Zn₂SiO₄(s) は生成せず、ある限度以上過剰になると ZnO(s) が生成する。Barin (1989) のデータおよび本研究の結果〔後述の (16) 式〕によれば、例えば実験温度が 1,473 K のとき、合金からの p_{Zn} が混合ガス中 p_{Zn} の 12 倍強になるときが ZnO(s) 生成の条件である。そして、Cu-35 mass % Zn 合金の p_{Zn} は (12) 式と (13) 式より 2.5 atm 程度で、これは用いた CO-CO₂ 混合ガス中の mol % CO が 82.1 の場合、CO-CO₂-Zn(g) 混合ガスにおける p_{Zn} (Table 1) の 33 倍以上に相当するので、実験の初期においては明らかに ZnO(s) が生成する条件下にある。事実、るつばを炉から取り出した際、合金のやや上方になるるつばの内壁から張り出した薄い ZnO(s) の膜が見られたが、合金の全面を覆うことはなかった。

結果を Fig. 4 に示す。これによると、出発試料が Cu-35 mass % Zn 合金で混合ガス流量が 3.9 ml/min の場合は 20 h でもまだ Zn の量が十分には平衡値まで下がっていないが、他の場合には 15 h で平衡値に達していると考えられる。この結果から、Zn(g) を含む混合ガスによって合金から揮発する Zn 蒸気を運び去るの

に、3.9 ml/min の流量では 20 h でも不足であったと思われる。また、30 h になると全体として Zn の量が低下する傾向にあるが、Fig. 1 に見られるように、30 h 後にも Zn₂SiO₄(s) は十分に残っているため、これも恐らく前述した反応生成物 SiO₂(s) の影響で、SiO₂(s) の層が厚くなるにつれて反応 (4) の p_{Zn} が平衡値より小さくなるためであろう。

以上の結果に基づいて、以後の平衡実験における出発試料はすべて Cu を用い、混合ガス流量を 7.8 ml/min に固定し、実験時間として 15 h, 20 h, および 25 h を選んだ。また、この条件において CO-CO₂ 混合ガスの組成が反応 (4) の平衡達成に影響しないことを確かめるために、CO 濃度が 82.1 mol % および 90.0 mol % の 2 種類の混合ガスを用いた。

3. 結 果

平衡実験の結果を Table 1 および Fig. 5 に示す。Table 1 によれば混合ガス組成の影響は認められない。

最小二乗法によって計算した ΔG_4° と T との関係は

$$\Delta G_4^\circ = 491 - 0.273 T (\pm 7) \quad (\text{kJ}) \quad [1,423 \sim 1,573 \text{ K}] \quad \dots\dots\dots (16)$$

で与えられる。そして、この (16) 式と Barin (1989) の熱力学データを組み合わせると、Zn₂SiO₄(s) の標準生成ギブズエネルギー ΔG_f° (Zn₂SiO₄) と T との関係式として

$$\Delta G_f^\circ (\text{Zn}_2\text{SiO}_4) = 0.613 T - 1,951 (\pm 7) \quad (\text{kJ/mol}) \quad [1,423 \sim 1,573 \text{ K}] \quad \dots\dots\dots (17)$$

が得られる。ただし、(16) 式と (17) 式における誤差については考察で述べる。Fig. 5 には Fig. 2 に示したものと異なる装置で得られた結果も併せてプロットした。ただし、最小二乗法の計算には含めていない。このように、異なる装置で得られたデータがかなりよく一致していることから、Zn₂SiO₄(s) と CO-CO₂ 混合ガスによる Zn 蒸気圧の制御は十分に信頼できるものと考えられる。

4. 考 察

4・1 熱拡散および排気系統における二次的な化学反応の影響

2・5・1 の末尾で触れたように、混合ガスの流量が少ないと熱拡散によるガス組成の不均一化が問題になる場合がある。本研究においては、炉の均熱帯で発生した CO-CO₂-Zn(g) 混合ガスが Cu-Zn 合金と接触するプロセスは均熱帯の内部で進行するので熱拡散は起きない。一方、CO-CO₂ 混合ガスが炉の下部からガス導入管内を上昇する際、ガス導入管を出て粒状 Zn₂SiO₄(s) の層を均熱帯まで上昇する際、および CO-CO₂-Zn(g) 混合ガスが反応容器の V 字型排出孔から出て、排気系統の均熱帯より下方に達した後は、温度勾配のある部分を通過するので、熱拡散によって軽い CO が温度の高い上方に濃縮される可能性がある。

また、反応容器から排出された CO-CO₂-Zn(g) 混合ガスが、排気系統において均熱帯より下方で冷却されると、反応 (1) および (4) の逆反応で ZnO(s) および Zn₂SiO₄(s) を生成するため、ガス中の Zn(g) と CO₂ が減少して CO が増加し、濃度勾配に基づく拡散によって CO が温度の高い上方へ運ばれることが考えられる。

まず、上記の逆反応による化合物生成について簡単に触れておくと、混合ガスが均熱帯の下方で冷却されるとき、まず初めに逆反応が熱力学的に可能になるのは反応 (4) である。しかし、このときにガスと共存する SiO₂

Fig. 5 Relationship between temperature(K) and ΔG_4° .

Table 1 Experimental results.

Temp. (K)	Time (hour)	CO-CO ₂ gas composition (mol%CO)	Zn content in Cu-Zn alloy (mass%)	p_{Zn} (atm)	p_{CO} (atm)	p_{CO_2} (atm)	ΔG_4° (kJ)
1423	15	82.1	5.01	0.0444	0.740	0.216	103
1423	20	82.1	5.15	0.0460	0.737	0.217	102
1423	25	82.1	4.80	0.0422	0.744	0.214	104
1423	20	90.0	6.77	0.0647	0.777	0.158	102
1473	15	82.1	5.40	0.0719	0.690	0.238	90.6
1473	20	82.1	5.01	0.0656	0.702	0.233	93.7
1473	25	82.1	5.53	0.0740	0.686	0.240	89.5
1473	20	90.0	6.78	0.0954	0.719	0.186	90.7
1523	15	82.1	6.16	0.121	0.600	0.279	72.9
1523	20	82.1	5.81	0.113	0.615	0.272	75.9
1523	25	82.1	6.29	0.125	0.594	0.281	71.6
1523	20	90.0	7.67	0.160	0.596	0.244	69.0
1573	15	82.1	5.59	0.151	0.546	0.303	64.9
1573	20	82.1	5.82	0.159	0.532	0.309	62.4
1573	25	82.1	5.67	0.154	0.541	0.305	63.9
1573	20	90.0	6.53	0.183	0.553	0.264	63.8

(s) は装置を構成する石英ガラスであるからその比表面積は小さく、逆反応の速度は非常に小さいであろう。他方、反応 (1) の逆反応は、乾式亜鉛製錬における経験から速やかに進行することが知られている。ただし、Zn 蒸気発生部の温度が例えば 1,473 K であったとして、このときの $\text{CO-CO}_2\text{-Zn(g)}$ 混合ガスから ZnO(s) が生成する温度を (16) 式および Barin のデータによって見積ると 200 K 以上も低い 1,267 K であり、均熱帯のかなり下方でない ZnO(s) は生成しないことが分かる。

次に、熱拡散についてであるが、Darken and Gurry (1945) は 74 mol % CO -26 mol % CO_2 混合ガスの流速が室温で 0.6 cm/s の場合に、炉の高温部 (1,373 K) における CO_2/CO 組成比が熱拡散によって最大 0.25 % 変化することを示し、それを避けるために 0.9 cm/s の流速を採用した。本研究の混合ガス組成と炉の温度勾配は彼らのものと異なるので厳密な比較はできないが、ガス導入管の内径は約 0.6 cm であったので、室温における 3.9 ml/min および 7.8 ml/min の流量はそれぞれ 0.25 cm/s および 0.5 cm/s の流速に相当し、彼らが採用した流速より小さい。また、排気系統ではさらに流速が小さく、ガス導入管内部以上に熱拡散の影響が大きく現れた可能性がある。

一方、Fig. 4 を検討してみると、Cu を出発試料とした場合には実験時間 20 h までの合金中 mass % Zn に混合ガス流量による差は見られない。また、Cu-35 mass % Zn 合金を出発試料とした場合には少なくとも 20 h 以内で流量の小さい方が大きい mass % Zn を与えているが、これは $2 \cdot 5 \cdot 2$ で述べたように、 Zn(g) を含む混合ガスによって合金中の Zn を揮発除去するのに時間がかかるためであろう。

したがって本研究における熱拡散、および排気系統における二次的な化学反応は実験結果に影響を及ぼしていないと結論した。

4・2 ΔG_4° および $\Delta G_f^\circ(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ の誤差

本研究における誤差を厳密に評価することは難しい。その理由は、 p_{Zn} を計算する際には (12) 式と (13) 式に基づく (14) 式を用いなければならないが、(12) 式については直線の周りのばらつきに対する確率誤差が $R T \ln \gamma_{\text{Zn}}$ の値で $\pm 90 \text{ cal}$ ($\pm 0.38 \text{ kJ}$) と見積もられているだけであり、(13) 式に関しては誤差の評価がなされていないからである。また、本来 Zn の融点から沸点までの温度で与えられている p_{Zn}° の (13) 式を Zn の沸点以上の温度に外挿したことによっても誤差が導入されるが、これもまた現時点では沸点以上での測定データが存在しないため評価不可能な誤差である。この状況は阿座上・矢澤 (1968) の研究においても同様で、彼らが利用した Hultgren ら (1963) のデータは誤差の評価がなされておらず、しかも 1,200 K までしか示されていないものを 1,473 K まで外挿している。したがって、彼らが (12) 式における $R T \ln \gamma_{\text{Zn}}$ の誤差を上記の確率誤差の形で見積もったのはやむを得なかったものと考えられる。

本研究の ΔG_4° は、実験誤差として CO-CO_2 混合ガスの分析誤差 ($\pm 0.1 \%$)、温度の測定誤差 ($\pm 0.1 \%$)、および合金の分析誤差 ($\pm 0.2 \%$) を含んでいることは明らかであるが、それ以外にも ΔG_4° を導出する際の計算に伴う不明な誤差が含まれている以上、関連するすべての誤差を考慮して ΔG_4° の誤差を評価することは不可能である。そこで一応の目安として、上記の実験誤差に基づく $\pm 4 \text{ kJ}$ 、(12) 式の $R T \ln \gamma_{\text{Zn}}$ に伴う誤差に基づく $\pm 1 \text{ kJ}$ 、および Fig. 5 の直線の周りにおけるデータのばらつきから計算される確率誤差 $\pm 2 \text{ kJ}$ の総和として見積もった $\pm 7 \text{ kJ}$ を ΔG_4° の誤差として式中に示したが、誤差の評価として十分なものではない。

また、 ΔG_4° から $\Delta G_f^\circ(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ を求める際には CO(g) 、 CO_2

(g)、および $\text{SiO}_2(\text{s})$ の各 ΔG_f° に伴う誤差も影響してくるが、用いた Barin (1989) の各データにおける誤差は不明である。しかし、緒言でも述べたようにこうした基本的な物質についてのデータは十分に精度が高いと考えられるので、 ΔG_4° と $\Delta G_f^\circ(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ の誤差は同程度であると見なした。

ここで見積もった $\pm 7 \text{ kJ}$ という誤差を (15) 式および (9)、(10)、(11) 式によって p_{Zn} の誤差に換算すると 1,423 K で $\pm 26 \%$ 、1,573 K で $\pm 14 \%$ に相当する。一方、Barin (1989) の集録データから計算される p_{Zn} は本研究の値より 1,423 K で 130 %、1,573 K で 45 % も大きく、本報の $\pm 7 \text{ kJ}$ という誤差の範囲をはるかに越えている。

なお、本研究の $\Delta G_f^\circ(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ におけるエンタルピー項 $[-1,951 \text{ kJ/mol}]$ とエントロピー項 $[-0.613 \text{ kJ/(mol}\cdot\text{K)}]$ のいずれも絶対値が Barin の値より大きく、その結果として、双方の $\Delta G_f^\circ(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ は温度が高いほど差が縮まる傾向にある。もし、本報の $\Delta G_f^\circ(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ が流動法等による Zn 蒸気圧の直接測定、あるいは反応熱の直接測定に基づくものであるならば、このような相違が生じた原因を考察することは有意義であろう。しかし、実際には Cu-Zn 合金の p_{Zn} を文献 (阿座上・矢澤, 1968) から引用して間接的に求めたものであり、その誤差にも不明瞭な点がある。したがってここでは、平衡反応 (4) における p_{Zn} を $\Delta G_f^\circ(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ から計算する際に、本研究で得た値の方が Barin の集録値より正確な p_{Zn} を与えることを強調するととどめる。

5. 結 言

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ (正珪酸亜鉛) と CO-CO_2 混合ガスとの平衡反応による亜鉛蒸気圧の制御を目的として、まずそれに必要な $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ の標準生成ギブズエネルギー $\Delta G_f^\circ(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ を改めて決定する研究を行い、温度 T との関係式として

$$\Delta G_f^\circ(\text{Zn}_2\text{SiO}_4) = 0.613T - 1,951 (\pm 7) \quad (\text{kJ/mol})$$

[1,423~1,573 K]

を得た。この $\Delta G_f^\circ(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ は従来のデータ (Barin, 1989) とわずかし相違しないが、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ と CO-CO_2 混合ガスとの反応における標準ギブズエネルギー変化 ΔG_4° の絶対値が小さいため、このわずかな相違が ΔG_4° にとっては相対的に大きな誤差となり、平衡計算で得られる p_{Zn} の値に重大な影響を及ぼすことを示した。

終わりに、本研究に協力された工学修士・愛知太郎氏 (現 同和鉱業)、工学士・佐藤俊一郎氏 (現 日本電気) 並びに工学士・松谷朗宏氏 (現 同和鉱業) に謝意を表する。

引 用 文 献

- 阿座上竹四：私信
阿座上竹四・矢澤 彬 (1968)：日本鉱業会誌, Vol. 84, p. 1663-1668
吾妻 潔・後藤佐吉・小川 修 (1964)：日本鉱業会誌, Vol. 80, p. 105-108
吾妻 潔・後藤佐吉・小川 修 (1965)：日本鉱業会誌, Vol. 81, p. 686-690
吾妻 潔・後藤佐吉・小川 修 (1969)：日本鉱業会誌, Vol. 85, p. 875-880
Barin, I. (1989)：Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlagsgesellschaft mbH (Weinheim, Federal Republic of Germany)
Darken, L. S. and Gurry, R. W. (1945)：J. Amer. Chem. Soc., Vol. 67, p. 1398-1412
Hultgren, R., Orr, I. R., Anderson, P. D., and Kelley, K. K. (1963)：Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, p. 322, John Wiley & Sons
Kubaschewski, O. and Alcock, C. B. (1979)：Metallurgical Thermochemistry, p. 376, Pergamon Press (New York)
Richards, A. W. and Thorne, D. J. F. (1961)：Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part 1, Interscience Publishers (New York), p. 277-291
Roth, R. S., Negas, T. and Cock, L. P. (1981)：Phase Diagrams of Ceramics, Vol. 4, The American Ceramic Society (Columbus, Ohio), p. 114
Supachai Surapunt・武田要一・板垣乙未生 (1995)：資源と素材, Vol. 111, p. 553-558
武田要一 (1994)：資源と素材, Vol. 110, p. 946-952