ハードヘッド (Sn-Fe合金) の熱力学的研究*

正会員 幸塚 善作^{*1}正会員 渡部 長徳^{*4}志田原康博^{*2}正会員 森山徐一郎^{*5}正会員 杉本 栄佑^{*3}

Thermodynamic Study of Hard Head

Zensaku KÖZUKA, Yasuhiro SHIDAHARA, Eisuke SUGIMOTO,
Naganori WATANABE and Joichirō MORIYAMA

Thermodynamic properties of molten Sn-Fe system were estimated by e. m. f. measurements employing solid electrolytes. The e. m. f. of following oxygen concentration cells were measured at the temperature range of 900~1250°C.

From these experimental results, it has been found, (1) the activities of tin and iron in molten Sn-Fe system had large positive deviation from Raoult's Law, (2) the Sn-Fe alloy solution in the field of homogeneous liquid phase was confirmed to nearly be a regular solution, (3) the present data for activity of iron in Sn-Fe alloy solution were in a good agreement with the calculated values which were derived from the phase diagram as a regular solution using heat of fusion of iron, and also these obtained values were not so far different from the presented values by Davey, (4) the present experimental results gave some support to the liquidus line in the range of 900~1130°C determined by Campbell, Wood and Skinner on the Sn-Fe phase diagram.

1. 緒 言

乾式錫製錬においては鉄、鉛の製錬法と同じように、酸化物で存在する鉱石を無煙炭、コークスのような固体還元剤で還元している。それゆえ SnO を含む融けスラグの性質がこの製錬反応を支配する重要な因子となることは鉄、鉛の場合と同様であり筆者らはこの観点から、SnO を含む融けスラグ中の SnO 活量についても、別に研究を進めている¹⁾。一方錫製錬の顕著な特長は鉱石中に不純物として含まれている鉄が還元反応に際して錫とよく似た挙動を示すために SnO₂ を還元して金属錫を得ようとするときに、酸化鉄も還元されてくるため、ハードヘッドと称する Sn-Fe 合金を生ずることである。このような不都合な条件に対処するため、実際の製錬では弱還元と強還元の二段の反応を行なう複雑な操作によらなければならないのが現状である。それゆえ錫の製錬反応を平衡論的に理解するためには、上記の融けスラグとともにハードヘッドすなわち Sn-Fe 合金の熱力学的性質を明らかにすることがぜひ必要なことである。しか

しながら Sn-Fe 系に関する従来の研究としては平衡状態図についてはいくつかみられるが²⁾、熱力学的性質については種々の仮定のもとに計算された数値が二、三みられるにすぎない³⁾。

本研究では固体電解質を用いる起電力測定法により、Sn-Fe 合金中の成分の活量および各種熱力学的諸量を決定し、また従来の数個の研究結果が一致していない Sn-Fe 系状態図の 900~1,130°C 範囲での液相線についても検討する。

2. 実験原理

本研究では、つぎに示すような酸素濃度電池の起電力を測定し、その結果から Sn-Fe 合金中の鉄の活量を決定した。

ある温度における上記電池の示す起電力を E 、左右の極の平衡酸素分圧を p'_{O_2} , p''_{O_2} とすれば (1) 式のような関係が成立つ。ただし Wüstite 相を FeO で略記している。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p'_{\text{O}_2}}{p''_{\text{O}_2}} \dots \dots \dots (1)$$

* 昭和43年4月19日受理, 昭和43年春季大会にて発表

^{*1} 工博 京都大学助教授 (現在大阪大学教授) 工学部冶金学科^{*2} 京都大学大学院工学研究科修士課程^{*3} 新居浜工業高等専門学校助手 工業化学科^{*4} 新居浜工業高等専門学校教授 工業化学科^{*5} 工博 京都大学教授 工学部 冶金学科

* 本研究と同時に小池・矢沢の研究結果が発表された (昭和43年日本鉱業会春季大会)。

上式で R : ガス恒数, T : 絶対温度

F : ファラデー恒数

また左右の極でのつぎの(2)式で示される反応の平衡恒数 K は(3)式で示すことができる。

$$K = \frac{a'_{\text{FeO}}}{a'_{\text{Fe}} \cdot p'^{1/2}_{\text{O}_2}} = \frac{a'_{\text{FeO}}}{a'_{\text{Fe}} \cdot p''^{1/2}_{\text{O}_2}} \dots\dots\dots (3)$$

ただし a'_{FeO} , a'_{Fe} は左右の極で Fe および Sn-Fe 合金と平衡する Wüstite 中の FeO の活量を示す。

(3) 式を(1)式中に代入し, かつ固体の鉄中の酸素の溶解度は $1,000^\circ\text{C}$ で $<0.05\text{at. \%}$ であるから Wüstite と平衡した純粋な鉄の活量 a'_{Fe} は1とすることができるので, つぎのような(4)式で表わすことができる。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a'_{\text{FeO}}}{a'_{\text{Fe}} \cdot a'_{\text{FeO}}} \dots\dots\dots (4)$$

ところで非化学量論的な FeO の場合には, 温度と組成による酸素分圧の変化について考慮しなければならない。ある温度において Sn-Fe 合金と Wüstite の平衡酸素分圧 p'_{O_2} は純粋な Fe と Wüstite の示す平衡酸素分圧 p'_{O_2} よりも高い酸素分圧を示す。故に純粋な Fe と平衡する Wüstite 中の FeO の活量 a'_{FeO} を1とすれば, Sn-Fe 合金と平衡する Wüstite 中の FeO の活量 a'_{FeO} はつぎの式(5)で示される。

$$\ln a'_{\text{FeO}} = \ln a'_{\text{Fe}} + \frac{2EF}{RT} \dots\dots\dots (5)$$

a'_{FeO} を計算するためには, つぎのような方法にしたがう。まず p'_{O_2} はつぎの(6)式で示す平衡反応に関する Steel⁴⁾ の式(7)を用いて計算する。

$$\Delta F^\circ_T = -63,235 + 15.0 T \dots\dots\dots (7)$$

(1) 式で p'_{O_2} と E から p''_{O_2} が決定できるから, ある温度におけるこの酸素分圧 p''_{O_2} と平衡した Wüstite の組成と活量は Darken と Gurry⁵⁾ の値から求めた。この a'_{FeO} を用いて, つぎの(5')式より Sn-Fe 合金中の Fe の活量 a'_{Fe} を計算することができる。

$$\ln a'_{\text{Fe}} = -\frac{2EF}{RT} + \ln a'_{\text{FeO}} \dots\dots\dots (5')$$

3. 実験方法

本研究に使用した電池部分の構造は第1図に示す。図中BはCaOで安定化したジルコニア製のルツボで, これが固体電解質として作用しているものである。電池の両極からのリード線としてはステンレス鋼線を用い, 第1図中のJは 700°C で1週間空気中で加熱することにより緻密な酸化膜を作ったものであり, Kはステンレス鋼線をそのまま用いた。液体の電極を含んだ電池の場合,

第1図 電池の概略図

リード線の選択が重要であり, 陽極の場合はFe-FeOが固体であるので問題はないが, 陰極ではステンレス鋼線をそのまま用いると Sn-Fe 合金中に溶け込んでくる。そこで酸化膜を作つて溶け込みを防ぎ, また電位を測定する時だけ合金と接触させ, それ以外は液体の表面の少し上に引き上げておくことにした。このような方法により再現性のある安定な電位を得た。陽極の容器Aは高アルミナ製ルツボで充分本実験に耐えることが予備実験で判明したのでそれを用いた。錫, 鉄ともに99.9%以上の純度のものを用い, Sn-Fe合金はあらかじめ高アルミナルツボ中でアルゴン雰囲気のもとで熔融したものを急冷することにより作成した。起電力測定実験はすべてアルゴン雰囲気中で行ない, アルゴンは市販の高純度のものを 800°C に加熱したスポンジチタン, および P_2O_5 などの脱水剤で洗浄したものを用いた。Fe-FeO ペレットFは標準電極であり, これは粉末状の Fe と Fe_2O_3 を4:1のmol比で混合し, それを $3\sim 4\text{t/cm}^2$ の圧力で直径10mm厚さ1mmに成型したものを石英管中に真空封入して, $1,000^\circ\text{C}$ で10時間加熱の後急冷して作成した。FeO のペレットCは $1,000^\circ\text{C}$ の温度で Wüstite 領域内の酸素の低い組成のものを目標にして, つぎのように作成した。粉末状の Fe と Fe_2O_3 を $4\text{Fe} + 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ のモル比でよく混合したものを Fe-FeO ペレットFの作成の場合と同様の成型, 真空中長時間加熱の方法で作成した。

上記のようにして作成した各種の試料を反応管内に第1図のように装入した後, 系内を 10^{-3}mm Hg 程度の真空にし, アルゴンガスを長時間, 初めは室温で, それから電池を約 200°C に加熱した状態で流す。アルゴンガスは起電力測定実験中も系内が常に外気より僅かに正圧になるように調整されている。起電力測定は $900\sim 1,250^\circ\text{C}$ の温度範囲内の数種の温度で行なわれた。最初の温度では安定な電位を示すまでに $10\sim 12$ 時間要したが, その後

の温度では2～3時間で安定な電位が得られた。温度を変化する場合様に上昇または下降させるのではなく、上昇と下降が交互にくり返されるような順序で温度を選んだ。

加熱は灼熱帯が約8 cmのエレマ炉を用い、温度調節は比例式発振式自動温度調節計を用いて $\pm 1^\circ\text{C}$ の一定温度に保ち、電位差測定にはK-2型のポテンシオメータを用いた。

4. 実験結果

上記のような起電力測定実験を行なう前に、つぎのような予備実験を行なった。まずステンレス鋼のそのままの線と表面を酸化した線との間の熱起電力を測定した結果、本実験温度範囲内では0.2mV以下の小さい値を得た。つぎに第1図に示すような実験装置を用いて、Fe, FeO/ZrO₂(+CaO)/Fe, FeOなる左右同じ極を用いた電池の起電力を900～1,250°Cの温度範囲で測定し、その結果温度には依存せず0.2mV以下であることを確認した。これら0.2mV以下という値は起電力測定実験においては無視できる値である。さらに同様の装置を用いてFe, FeO/ZrO₂(+CaO)/Ni, NiOおよびFe, FeO/ZrO₂(+CaO)/Cu, Cu₂Oなる電池の起電力を900～1,250°Cの温度範囲で測定し、従来の信頼し得べき値とよく一致することを確めた。

第2図は錫濃度の高い9種類のSn-Fe合金に関して900～1,250°Cの温度範囲で起電力と温度との関係を示したものである。ただし図中 N_{Sn} はSn-Fe合金中のSnの原子分率を表わす。この結果温度変化に対して起電力は直線的に変化することを示している。この直線関係は、このような狭い温度範囲ではSn-Fe合金の混合熱

第2図 電池の起電力と温度との関係

第3図 Sn-Fe系の相状態図

およびエントロピーが温度に依存しないと見做し得ることを示している。9種の合金試料の中の低錫濃度の6種類の合金に関する起電力測定値は第2図にみられるようにある温度で屈折点を示す。この温度はそれぞれの組成での液相線に相当する温度である。Sn-Fe合金系に関する平衡状態図は第3図のように多くの研究者により検討されているが、偏晶温度、二液相分離点、液相線など、かなり異なつた値が示されている²⁾。第3図によれば900°～1,130°Cでの液相線はCampbell, WoodとSkinnerらの研究結果とよく一致していることが認められる。

第2図に示す起電力測定結果にもとづいて(1)式から計算される1,100°および1,200°CでWüstiteと平衡するSn-Fe合金の示す酸素分圧、ならびにそのような酸素分圧を示すときのWüstite中のFeOの活量を求め、第4図、第5図に組成の関数として示した。その結果高温ほど p_{O_2} は大きくなり、 a_{FeO} は小さく、また錫の濃度が大なるほど p_{O_2} は大きくなり、 a_{FeO} は小さくなっている

第4図 1,100°CにおけるWüstiteと平衡するSn-Fe融体の示す酸素分圧およびそのWüstite中のFeOの活量

第5図
1,200°CにおけるWüstiteと平衡するSn-Fe融体の示す酸素分圧およびそのWüstite中のFeOの活量

第8図
1,100~1,200°CにおけるSn-Fe合金溶液の混合熱(部分mol量と積分値)

第6図
1,100°C, 1,200°CでのSn-Fe合金中のFeとSnの活量

第9図
1,100°C~1,200°CにおけるSn-Fe合金溶液のエントロピー変化(部分mol量と積分値)

第7図
1,100°C, 1,200°CにおけるSnFe合金溶液の自由エネルギー変化(部分mol量と積分値)

関係式に従って計算した。

$$\Delta \bar{F}_{\text{Fe}} = RT \ln a_{\text{Fe}} \dots \dots \dots (8)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Fe}} = \Delta \bar{F}_{\text{Fe}} + TnF(\partial E/\partial T) \dots \dots \dots (9)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Fe}} = nF(\partial E/\partial T) \dots \dots \dots (10)$$

ことが明らかに示されている。また(5)式を用いて、それらの温度での Sn-Fe 合金中の鉄の活量を計算し第6図に示した。さらに錫の活量は Gibbs-Duhem の式⁶⁾を用いて計算し第6図中に併記した。 a_{Fe} は純粋な固体の鉄を標準とし、 a_{Sn} は純粋な液体の錫を標準とした値である。ともに Raoult の法則より極めて正の方に偏倚した活量変化を示すが、これは第3図に示す状態図の二液相分離の傾向からも予想されることである。すなわち同種原子間の結合力の方が異種原子間の結合力より大であることが推察される。温度が高くなれば次第に理想溶液に近づく傾向も本実験結果から認めることができる。

つぎに Sn-Fe 合金溶液の各種熱力学的諸量をつぎの

第7図は自由エネルギーの部分mol量 $\Delta \bar{F}_{\text{Fe}}$, $\Delta \bar{F}_{\text{Sn}}$ および積分値 ΔF の1,100°および1,200°Cでの値、第8図は混合熱の部分mol量 $\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}$, $\Delta \bar{H}_{\text{Sn}}$ および積分値 ΔH の値を示す。また第9図はエントロピーの部分mol量 $\Delta \bar{S}_{\text{Fe}}$, $\Delta \bar{S}_{\text{Sn}}$ および積分値 ΔS を示し、この図には理想溶液の示すエントロピーの値も示している。この図によればエントロピーの値は理想溶液のエントロピー値に近いことが認められる。すなわちこの組成範囲で Sn-Fe 合金は正則溶液に近い性質を示すと考えられる。

第10図
1,100°C, 1,200°C での Sn-Fe 合金中の Fe の活量 (計算値と実験値との比較)

第12図
1,401°K における Sn-Fe 系中の Fe の活量係数 (液体標準), Davey のデータ引用

5. 考 察

第3図の状態図にもとづいて、つぎの(11)式から近似的に鉄の活量を計算することができる⁷⁾。

$$\log a_T = \frac{T - T_0}{T} \left(\log N - \frac{L_f}{4.575T_0} \right) + \frac{T_0}{T} \log N' \dots \dots \dots (11)$$

ただし L_f : 純粋な鉄の融解熱

T_0 : 鉄の融点

N', N : T_0 なる温度での固相線, 液相線上の点の組成

T : 活量を計算する任意の温度

このようにして計算した鉄の活量を本研究結果と比較するために、1,100°と1,200°Cでの実験結果からの値と状態図と(11)式からの計算値を第10図に示した。ただし固相線, 液相線は Campbell, Wood と Skinner の求めたものを使用した。その結果 1,100°C では計算値の方がわずかに高い値を示すが、1,200°C では全く一致した値を得た。(11)式は正則溶液の仮定のもとに導きだされた式であり、この結果からしても、この Sn-Fe 溶液は正則溶液に近い性質を示すことが確かめられる。さらにまた正則溶液の特性について検討するため本実験結果に

第11図 1,100°C, 1,200°C での Sn-Fe 合金溶液の $RT \ln \gamma'_{Fe}$ と $(1 - N_{Fe})^2$ との関係

もとづいて $RT \ln \gamma'_{Fe}$ で表わされる $\Delta \bar{F}_{Fe}^{ss}$ なる関数と N_{Sn}^2 との関係を第11図に示した。ただし γ'_{Fe} : 合金中の鉄の活量係数, $\Delta \bar{F}_{Fe}^{ss}$: 混合のための超過自由エネルギー変化の鉄に関する部分 mol 量。その結果近似的に温度に関係なく同一直線上の点で表わされることが認められ、これは Sn-Fe 合金溶液が均一液相組成範囲で正則溶液の性質を示すとして、計算することができることを示すものである。この第11図により、つぎの(12)式が Sn-Fe 系の均一液相範囲で成立つことが明らかである。

$$RT \ln \gamma'_{Fe} = 6,700 (1 - N_{Fe})^2 \dots \dots \dots (12)$$

同じような関係を Davey³⁸⁾ は状態図にもとづいて、ヘンリーの法則, 正則溶液または Sub-regular solution の仮定にしたがつて計算した場合、さらにまた Lumsden³⁹⁾ の方法によつて計算した関係式を示し、その結果を対数目盛で示した γ'_{Fe} と N_{Sn}^2 の関係で第12図のように示している。ただしこの場合の γ'_{Fe} は 1,401°K における過冷した純粋な Fe を標準にした値である。ゆえにこれらの計算値と本研究結果との比較をするために、本研究結果から求めた(12)式を 1,401°K の上記と同じく液体標準に換算すれば、(13)式を得る。

$$\log \gamma'_{Fe} = 1.04 N_{Sn}^2 - 0.135 \dots \dots \dots (13)$$

これを第12図中に示すと太い実線のようになり、Davey が計算で求めた γ'_{Fe} の値は、かなり本研究結果に近い数値を示していることが確認された。

つぎに本実験結果の信頼性について考察してみるに、まず実験結果の項で述べたごとく、二、三の予備実験により本実験装置による酸素濃淡電池の起電力が正確に測定し得ることを確認しているが、さらに第2図で示されるように、測定された起電力値が温度変化とともに直

線的に変化するという実験結果は、この電池の可逆性を立証してくれるものである。すなわち温度を上昇と下降が交互になるような順序で変化させたにもかかわらず、このような直線関係が得られたことは、すべての不都合な不可逆反応のないことを示すものである。またこの事実はある一定温度での起電力は低温度から近づけた場合も、高温度から近づけた場合も同じ値を示し、またその値は10時間以上もほとんど一定の値を保つということを証明してくれる。

もう一つ本実験の信頼性を考える上で考慮しなければならないことは FeO と SnO の標準生成自由エネルギー差の比較的小さいことによる誤差である。それにはつぎの置換反応(14)の可能性について検討しなければならない。

この反応の標準自由エネルギー変化は筆者らが別の研究で決定した FeO(s) ¹⁰⁾ および SnO(l) ¹⁾ の標準生成自由エネルギー変化から決定すると、本実験温度範囲では約 2,500cal 以上の正の値が得られる。本実験では Sn と Fe は合金溶液となつているから、自由エネルギー変化を計算するときは $RT(\ln a_{\text{Sn}} - \ln a_{\text{Fe}})$ だけ加算しなければならない。このような計算を行なうと本研究で実験した 9 種類の合金中铁含有量の最も少ない 1 種類の試料に関しては(14)式で示す置換反応は進行する危険性があることになる。しかしながらこの合金と平衡させた Wüstite をノレルコX線分析したが、SnO も SnO₂ も認められなかつたので、あまり大きな誤差は生じていないだろうと考え、以後の計算に、鉄含有量の最も少ない場合の実験結果も採用した。

6. 結 論

純粋な陰イオン伝導性を示す CaO で安定化したジルコニアを固体電解質として用いて、つぎのような酸素の濃淡電池を構成し、その起電力を 900~1,250°C の温度

範囲で測定した。

その実験結果より、つぎのようなことを確認した。

- 1) 1,100°C, 1,200°C における熔融 Sn-Fe 合金中の Sn, Fe の活量は、いずれも Raoult の法則より大きく正の方に偏倚する。
- 2) 均一液相範囲では Sn-Fe 合金溶液は正則溶液に近い性質を示すことが確認された。
- 3) 本研究結果から求めた a_{Fe} と状態図にもとづいて計算した活量とは、よい一致を示した。
- 4) Sn-Fe系状態図について、本研究結果から求められる 900~1,130°C の液相線は Campbell, Wood と Skinner らの結果と一致する。

参 考 文 献

- 1) 幸塚善作, オロアン・シアハン, 森山徐一郎: 日本金属学会誌 31巻, 11号 昭和42年11月, 1272頁
幸塚善作・志田原康博・杉本栄佑・渡部長徳・森山徐一郎: 日本鉱業会誌, 84巻, 959号, 昭和43年3月, 361頁
- 2) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys (McGraw-Hill)
K. C. Mills & E. T. Turkdogan: Trans. AIME, Vol. 230, (1964), pp. 1202
A. N. Campbell, J. H. Wood & G. B. Skinner: J. Amer. Chem. Soc., Vol. 71, (1949), pp. 1729
W. Ehret: J. Amer. Chem. Soc., Vol. 65, (1943), pp. 1226
F. Lihl: Monatsh, Vol. 86, (1955), pp. 1031
- 3) T. R. A. Davey: Trans. Inst. Min. Met., Vol. (1967) pp. C278
- 4) B. C. H. Steel: Ph. D. Thesis, Univ. London, (1965)
- 5) L. S. Darken & R. W. Gurry: J. Amer. Chem. Soc., Vol. 67, (1945), pp. 1398
- 6) L. S. Darken & R. W. Gurry: Physical Chemistry of Metals (McGraw Hill). (1953), pp. 265
- 7) O. Kubaschewski & E. L. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry, (1958), pp. 47
- 8) T. R. A. Davey and J. M. Floyd: Proc. Australian Inst. Min. Met., Vol. 219, (1966), pp. 1
- 9) J. Lumsden: Thermodynamics of alloys (London Institute of Metals, 1952) pp. 384
- 10) 幸塚善作・佐藤矩正・浅田晴彦・森山徐一郎: 未発表(京都大学工学部紀要に投稿予定)