Cu-Pb-S 三元系の600~1200°Cにおける等温断面図

後 藤 佐 吉¹ 小 川 修²
栗 山 和 益³

1. 結 言

Cu-Pb-S 三元系は粗鉛の精製に関連して重要であり、また、銅と鉛を同時に含有する鉱石の処理に際しても興味が持たれる系である。この三元系は過去にもかなり研究されたが、測定のはほとんどは比較的低温で行なわれたものであり、高温での状態図については満足すべき測定値が存在しなかつた。例えばCraigとKullerud¹⁾およびMoffattとWillis²⁾がchalcocite(Cu_2S)の融点(1,130°C)以上の温度で推定した状態図は、硫化物融体と金属融体の2液相分離領域がPb-PbS結合線に接していることからして正しくない。すなわち、後藤・小川・朝倉・趙³⁾が1,150および1,200°CでCuの少ない部分について行なつた実験によれば、Pb-PbS二元系に1mol%程度のCuを添加しても、融体は完全に1液相から成つていることが確かめられている。吾妻・後藤・建部⁴⁾も1,200°Cにおける2液相分離領域を求めているが、測定範囲が比較的高Cuの部分に限られているため、Pb-PbS結合線の近傍では推定図しか示していない。また、浅野・和瀬⁵⁾の研究はPbがごく少量しか含まれていない場合のみである。Fig. 1に、後藤ら³⁾および吾妻ら⁴⁾によつて求められた1,200°Cにおける2液相分離領域を示す。

比較的低温で行なわれた研究について見ると、CraigとKullerud¹⁾のものは、鉱物学的見地から、600°C以下で存在する安定相を対象としたものであり、Moffattと

Willis²⁾(720~920°C), BlanksとWillis⁶⁾(427~923°C), およびDavey⁷⁾(328~737°C)らの測定データは銅ドロッシングの熱力学的考察を目的としたため、Pb中のCuとSが非常に少量である場合に限定されている。

本研究はCu-Pb-S三元系の等温断面図を600, 700, 800, 900, 1,000, 1,100および1,200°Cの各温度で作成することを目的として行なわれた。ただし、Sの多い領域では蒸気圧が高く実験が困難になるので、Cu-Pb結合線と Cu_2S -PbS結合線に挟まれた領域のみを測定の対象とした。

2. 実 験

2.1 概要

特級試薬の粒状銅(>99.99%), 粒状鉛(>99.99%), 合成した Cu_2S およびPbSから成る試料約10gを一端を封じた外径約13mm, 内径約11mmの石英管に入れて 10^{-4} Torr程度で封じ切り、長さ約5cmのアンプルを作製した。これを直径0.5mmのニクロム線で電気炉の均熱部(長さ約7cm)に吊り下げ、所定温度で平衡させた後、水中で急冷して顕微鏡による相数の判別、化学分析、X線回折等を行なつた。アンプルをニクロム線で吊り下げる方式は簡便で、炉からの試料の取り出し開始から急冷して凝固するまで数secで済み、しかも同時に複数箇のアンプルを炉内に保持できるなど利点が多い。

平衡実験の時間については、平衡達成に時間のかかる固相が現われる試料組成を後述する予備実験の結果から選び、各実験温度に時間を変えて保持して固相の組成が一定になる時間を求め、安全を見てその2倍の時間を採用した。すなわち、1,200°Cで3h, 1,100°Cで5h, 1,000°Cで18h, 900~600°Cで20hである。

平衡達成を早めるため、1,100°C以下での実験の場合には、一旦1,200°Cに約30min保持して試料全体を溶融し、1°C/min程度の冷却速度で所定温度まで冷却した後、所定時間の平衡実験に移つた。

2.2 予備実験

実験温度および組成範囲におけるCu-Pb, Cu-SおよびPb-Sの各二元系状態図は、例えばHansenとAnderko⁸⁾によつてまとめられているが、Cu-Pb-S三元系内の600°C以上での相関係については、1,200°Cにおける2液相分離領域がかなり正確に知られている³⁾⁴⁾のみであるから、まず、各温度における試料全体としての平均組成と、その時に存在する相数との大まかな関係を知る必要があつた。

Fig. 1 Tie-line distributions in the miscibility gap of the ternary Cu-Pb-S system at 1473K; solid lines: by Goto et al.³⁾, broken lines: by Azuma et al.⁴⁾.

* 1982年6月17日受理 日本鉱業会昭和57年度春季大会にて発表

1. 正会員 工博 東京大学教授 工学部金属工学科
2. 正会員 工博 東京大学助教授 工学部金属工学科
3. 東京大学大学院生 (現 住友金属工業(株))

この平均組成は以後の実験の目安となるものであるからなるべく正確に調節することが望ましい。しかし、これをすべて分析によつて行なうことは非常に時間のかかることであるので、用いたCu, Pb, Cu₂SおよびPbSの秤量値から計算したが、そのためにはCu₂SとPbSが化学量論組成に十分近くなければならない。

Cu₂SとPbSの合成方法についてはすでに著者の二人が報告した³⁾が、PbSを合成する際にかなりのSO₂が発生する欠点があつたため、石英管に封入した状態で鉛とイオウを反応させる方法に切り換えた。すなわち、粒状の鉛と粉末試薬のイオウを、化学量論組成よりイオウが5wt.%多くなるように秤量し、外径15mm程度の一端封じの石英管にまずイオウを入れて気泡が残らないように少し減圧しながら加熱して溶解する。これを一旦冷却してからイオウの上に鉛粒を置き、10⁻⁴ Torr程度で封じ切つてアンプルを作る。同様にして準備した数本のアンプルを一緒に電気炉に入れ、400℃付近に1週間程度保持してから試料を取り出してみると上部に硫化物や酸化物の屑があるのでこれを取り除き、偏析の影響をなくすために100mesh程度に粉碎して混合する。この方法で得られる硫化鉛の組成はPbS_{1.01}の程度であつた。

この予備実験の段階では、まだ平衡実験時間を決定していなかつたので、経験的に1,200℃で5h, 1,100~900℃で20h, 800~600℃で30hとしていたが、これは結果的に実際の平衡達成時間を上回つていた。

2.3 平衡実験

3相領域は等温断面図上で三つの2相領域に囲まれた三角形の領域で示され、1相領域とは点でしか接することができない。したがつて、各相領域間の境界線は2相領域と3相領域の間、および1相領域と2相領域の間で決定すればよい。

前項の予備実験によつて1相、2相および3相の領域が大概決定できたので、2相領域と3相領域の境界付近で少しずつ試料の平均組成を変えた平衡実験を行ない、金属相と硫化物相の組織を観察した。そして3相領域になるべく近い2相領域中の試料を選び、これらの各相を分析して共役線を求め、それを二つの領域の境界線とした。この場合の境界線は共役線の一つであるから、この方法によつて真の境界線に近いものを定めることができる。次に、1相領域と2相領域との境界線は一般に曲線となるが、これは2相領域内の共役線も適当な間隔で求め、その端の点を結んで行くことによつて決定できる。当然のことながら、境界線の決定にはCu-Pb, Cu-S, およびPb-S各二元系の状態図も参考にした。

3相から成る試料は、金属相と硫化物相の何れかに2種類の相が混在しているため、各相を分離して分析することは一般に難しい。一方、2相から成る試料では、もし金属相と硫化物相であれば、比重差によつて前者が下側にくる^{a)}ため分離は容易であつた。ただし、二つの相が共に金属相、あるいは共に硫化物相である場合には、やはり分離

は困難で境界線は推定に頼らざるを得なかつたが、幸いに本研究で対象とした温度および組成範囲でこのような2相領域が現われるのはごく狭い部分に限られたため、ほとんど支障にならなかつた。しかも、すべての3相領域は金属と硫化物から成る二つの2相領域に必ず接していたので、2本の境界線は正確に定まり、残りの1本は単に三角形の領域を完成させるという操作によつて求めることができた。

分析に供する2相領域の試料は、一方の相が極端に少なくなならないような平均組成を選び、両相の分析値に基いて引いた共役線(または境界線)が、初めに配合した試料の秤量値から計算される平均組成点から、Cu, Pb, Sのいずれについても1mol%以上外れた場合には、分析あるいは平衡実験をやり直した。分析方法は、CuとPbについては原子吸光光度法、Sについては熱分解中和滴定法を採用した。

3. 結果および考察

Fig. 2-(a)~(g)に各温度における等温断面図を示した。これらの図において、例えば1液相と2相領域との境界のように、本来直線ではなく曲線となるものは太い実線で示し、共役線およびその一種である直線の境界線は細い実線で示した。破線で示した曲線は測定値と二元系状態図から推定したものであるが、一方、点線は、その付近にも境界線が存在するというを示しているにすぎない。

温度が下がるにつれて下側および右側の境界線がCu-Pb結合線およびPb-PbS結合線に接近するため、図が多少見にくくなつたが、これがこの三元系の特徴であるとの考えから、特にその部分を拡大して示すことはしなかつた。

900℃以下の温度では、2液相分離領域と3相領域との境界を決定するために、特に金属相側の組成についてはPb中に極く少量しか含まれていないCuとSの正確な分析値が必要であるので、この部分に関して詳細な実験を行なっているMoffattとWillis²⁾の結果を、本報に必要な温度に内挿して用いることとした。これらの境界線上における硫化物相側の組成は、Moffattらの値と比較した場合、Cu, Pb, Sのいずれについても900℃以下の各温度で2.5mol%以内の差である。

Fig. 2(a)をFig. 1と比較してみると若干相異していることがわかるが、2.3節で述べたように、Fig. 2(a)の各共役線は、単に分析値に基づいたものではなく、初めに配合した時点における試料の平均組成も参考にするなど、非常に厳密な方法によつて得られたものであるから、Fig. 1よりも正確な結果であるといえる。

本研究の結果で第一に特徴的なのは、2液相分離曲面が測定温度範囲で非常に急勾配になつている点である。特に液体硫化物側では、Fig. 2-(a)で見られるように、1,200℃においてすでにCu₂S-PbS結合線に非常に接近しており、曲面は等温断面とほぼ垂直になつている。Pb-S結合線およびCu-Pb結合線に近い領域では温度の降下とともにわずかながら広がる傾向を見せてはいるものの、やはり非常に急傾斜であることは明らかであろう。

第二に特徴的なのは、1,100℃以下のFig. 2-(b)~(g)に

a) 本文でも記したように、すべての試料は一旦1,200℃で熔融したの
で、金属相は必ず下側になつた。

Fig. 2 Phase relations in the Cu-Pb-S system.

において Cu_2S の組成付近に現われる固液体領域である。
Cu-S 二元系においては chalcocite (Cu_2S) と digenite (Cu_9S_5 に近い組成) から成る固溶体の存在が示されているが、この固溶体への Pb の溶解はこれまで報告されていなかった。実験の概要の項で述べたように、1,100℃以下の実験においては試料全体を 1,200℃で一旦熔融してから所定温度まで冷却して平衡実験に移つたため、もしも、この冷却過程で硫化物相中へ熔融金属が機械的に巻き込まれる

と、Fig.2-(b)~(g)のように固溶体領域が見掛け上三元系内に広がる結果を与える。そこで、900℃および1,000℃で、Fig.2の(2+3)の領域に平均組成を持つ試料が平衡に達したところで硫化物相を取り除き、代わりに塊状の合成 Cu_2S を金属相と接触させて、再び真空アンプル中で、今度は硫化物を熔融せず初めから 900℃および 1,000℃の

b) 純 Pb ではなく硫化物と一旦平衡させた金属相を用いたのは、なるべく平衡に近い条件を設定するためである。

Fig. 3
Cu₂S-PbS phase
diagram (broken
line schematic).

各温度に平衡実験と同じ時間保持してみた。そして、これらの試料を急冷し、硫化物相中のPbの分布をEPMAで調べた結果、いずれの温度でも明らかにPbが硫化物相中に拡散して溶け込んでいた。この場合、硫化物相は常に固体であつたから金属の巻き込みは起こり得ない。したがって chalcocite と digenite から成る固溶体にPbが溶解することは確かである。しかし、文献によれば(例えば Rosemoon⁹⁾) chalcocite 中へのCuの溶解は認められていない。そしてPbはCuより原子半径が大きいことを考慮すると、Pbが直接Cu₂S中に拡散することはあり得ないであろう。したがってPbの溶解機構は、まずCu₂S中のCuが一部熔融合金中に拡散し、それと置換する形でPbがCu₂Sの格子中に移って行くものと考えられる。また、Cu₂S-Cu₉S₅固溶体はCu₂SよりもSの割合が多く、その分だけCuの空格子点が初めから存在している可能性があるから、Cu₂Sだけの場合よりもPbが溶解しやすいであろう。そして、以上のことから、固溶体の領域はCu-Pb-S三元系内でCu₂S-Pb結合線よりCuの多い側には広がっていないと結論できる。

第三に特徴的なことは、温度が下がるにつれて、まず、上に述べた固溶体と液体金属の2相領域(2+3)がCuの多い側から急速に広がり始め、ついで1,000℃以下になると、同じくCuの多い部分に出現した固溶体、固体銅および液体金属から成る3相領域(2+3+5)がさらに急速に広がって、先に現われた2相領域(2+3)を900℃ですでに幅の狭い領域に圧縮している点である。このわずか100℃の

温度降下の間に起きる3相領域(2+3+5)の急激な拡大は、Cu-Pb二元系において954~990℃の狭い温度範囲で存在する2液相分離領域⁸⁾と関係しているが、詳しくは調べていないので此处では触れない。

上記の固溶体領域がCu-Pb-S三元系内に存在していることが確かめられたので、従来のCu₂S-PbS二元系状態図の修正が必要になる。すなわち、従来の状態図はFig. 3に実線で示したような単純共晶系であるが、正しくはCu₂S側に破線で示したような固溶体領域が存在しなければならない。しかしながら、PbSの固溶限は本研究においても正確には求められなかった。

4. 結 言

Cu-Pb-S三元系の600, 700, 800, 900, 1,000, 1,100および1,200℃における等温断面図を実験的に求めた。この系の600~900℃におけるCuの多い部分、および1,000~1,200℃におけるCuの少ない部分については従来ほとんど測定値が見当たらず、本研究によつて初めて明らかにされたものである。また、chalcociteとdigeniteから成る固溶体へのPbの溶解が見出されたため、従来固溶体のない単純な共晶系とされていたCu₂S-PbS二元系状態図に、定性的ではあるが、修正を加えることができた。

終りに、本研究に対する津田陽一工学士(現 東京芝浦電気(株))のご協力に感謝する。

参 考 文 献

- 1) Craig, J.R. and Kullerud, G.: Amer. Mineralogist, 53, Jan.-Feb., 145~161, (1968)
- 2) Moffatt, R.J. and Willis, G.M.: Preprint for the Aus. I. M. M. Conference, South Australia, June, 167~185, (1975)
- 3) 後藤・小川・朝倉・趙: 日本鉱業会誌, 98 [1132], 513~516, (1982)
- 4) 吾妻・後藤・建部: 日本鉱業会誌, 86 [981], 35~40, (1970)
- 5) 浅野・和瀬: 愛媛大学紀要第三部(工学), 8 [2], 93~102, (1975)
- 6) Blanks, R.F. and Willis, G.M.: Physical Chemistry of Process Metallurgy - Part 2, 991~1028, (1961), Interscience Publishers (New York-London)
- 7) Davey, T.R.A.: Trans. Inst. Min. Met. 72, 553~620, and discussion, 770~781, (1963)
- 8) Hansen, M. and Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, Second Ed., (1958), McGraw-Hill Book Co. (New York)
- 9) Rosemoon, Jr., E.H.: Economic Geology, 61, June-July, 641~672, (1966)

Isothermal Sections of the Ternary Cu-Pb-S System in the Temperature Range 600~1200°C

by Sakichi GOTO¹, Osamu OGAWA² and Kazuyoshi KURIYAMA³

Phase relations in the ternary Cu-Pb-S system have been experimentally investigated at temperatures of 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 and 1200°C within the area between Cu-Pb and Cu₂S-PbS joins. At 1100 and 1200°C a miscibility gap between a sulfide liquid and a metallic liquid dominates the area. Tie-line distributions over the miscibility gap have been obtained at 1200°C. The slope of the immiscibility surface is very steep in the temperature range investigated, especially the surface standing almost perpendicular to the isothermal planes on the liquid sulfide side of the miscibility gap in the close vicinity of the Cu₂S-PbS join. A solid solution region with Cu₂S-Cu₉S₅ as the main constituent has been confirmed to exist in the area and the simple Cu₂S-PbS binary eutectic system has been partly modified by adding the solid solution region on the Cu₂S side.

- (1. Prof., Dr., Faculty of Engineering, The Univ. of Tokyo. 2. Assoc. Prof., Dr., Faculty of Engineering, The Univ. of Tokyo.
Sumitomo Metal Industries, Ltd.) 3. Graduate Student, Faculty of Engineering, The Univ. of Tokyo (present address:)