

カドミウム・亜鉛合金の真空蒸留についての一考察

長 船 忠 夫*

(昭和 50 年 9 月 10 日 受理)

A Study of Distillation of Cd-Zn Alloy in Vacuum

Tadao OSAFUNE

(Received September 10, 1975)

Some kinds of Cd-Zn alloy were distilled in vacuum.

Then, cadmium concentration of distilled metal obtained and that calculated theoretically based on Cd percent in charged metal were compared with each other.

As the result, it was found that experimental values were lower than calculated values.

Respecting the cause for the difference, equilibrium of metal and the vapor, condensation ratio of metal vapor and problems of apparatus were investigated.

1 緒 言

真空系における金属蒸気の挙動を適確に把握することは困難であるが、ましてこれを定量的につかむことは、そこにはいてくる種々の因子のとらえ方によって、かなりの誤差を生じるのが一般である。たとえば、合金中の各成分金属元素の蒸発速度、蒸留容器の真空度の保持能力、合金中の成分の均一性、蒸着面と蒸発面との距離、蒸着面の形状、容器内の温度の均一性、さらに合金成分の正確な分析容器内真空度の正確な測定など多くの因子のために、予測される理論上の値と実験値との間にかかなりの差が生じる。

本実験では、カドミ・亜鉛の合金を供試試料として、各種成分の合金を真空蒸留したとき、予測される蒸着金属の成分と実験値との比較を行なった。予測値をどのようにとらえるかが重要な問題であるが、後述のように4とおりの場合を設定し、何れの場合が実験に最も近いかの比較検討を行なった。

2 理 論

2.1 金属蒸気圧と温度

金属の蒸気圧と温度との間には、よく知られるように、次の関係が成立する。

$$\log P = A T^{-1} + B \log T + C T + D \quad (1)$$

ここに、 P は単位を mmHg とする蒸気圧であり、 A 、 B 、 C 、 D は定数である。カドミ、亜鉛および鉛について文献¹⁾より各定数を求め、Fig.1 に示した。

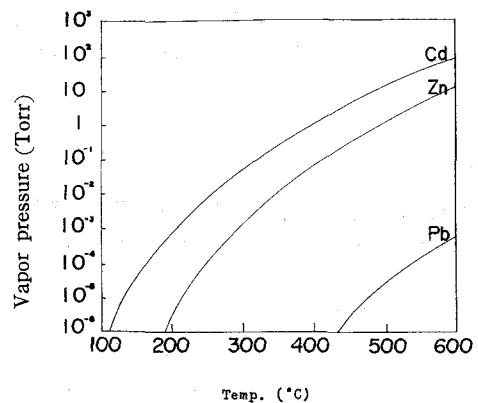


Fig.1 Variation of vapor pressure with temperature

2.2 合金の分圧

$A-B$ 2元合金について、その含有量が $A \gg B$ のとき、 B 金属について、その分圧を P_B 、モル分率を N_B 、活量係数を γ_B 、活量を a_B 、蒸気圧を P°_B とすると、

$$P_B = P_B \cdot a_B = P^{\circ}_B N_B \cdot \gamma_B \quad (2)$$

* 金属工学科

なる関係が成り立つ。

すなわち、上式のように $a_B = N_B \gamma_B$ の関係が成立する場合を Henry の法則が成立するという。

逆に A 金属について、分圧を p_A 、モル分率を N_A 活量を a_A 蒸気圧を $P^{\circ}A$ とすると

$$p_A = P_A \cdot a_A = P^{\circ}A N_A \quad (3)$$

すなわち、 $a_A = N_A$ の関係が成立する場合を Raoult の法則が成立するという。なおカドミ-亜鉛合金については文献によれば正則溶液を形成すると考えてよい²⁾。

2.3 蒸着金属の組成

○ 積分による方法

合金を蒸留する場合に、蒸留が進み蒸発成分が除かれるとともに、蒸留をうける液の組成は連続的に変化していく。いま、ある瞬間の母液の量が L で、蒸発成分のモル分率で示した組成が x であるとする。これを dL モルだけ蒸留すると残液は $L - dL$ モルとなる。発生する蒸気の組成を蒸発成分のモル分率で示して y とすると、これは母液の組成 x と平衡にある。そして平衡蒸気は常に低沸点の成分に富んでいるから、残液中の低沸点成分は減少して $x - dx$ モルとなる。それで低沸点成分について物質収支を考えると次のようになる。

$$L \cdot x = (L - dL)(x - dx) + dLy \quad (4)$$

$dL \cdot dx$ を無視すると(4)式は次のようになる³⁾。

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y - x} \quad (5)$$

これを最初の融体の状態、すなわち、液量 L_1 組成 x_1 と残融体の状態の液量 L_2 組成 x_2 との間に積分すると次式となる。

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{y - x} \quad (6)$$

ここで x と y との関係を知ることによって(6)式を解くことができる。 x と y との関係については、Raoult の法則と Henry の法則が知られている。

A—B 2元合金がある場合

- ① A, B 両成分とも Raoult の法則が成立する。
- ② A, B 両成分とも Henry の法則が成立する。
- ③ A 成分は Raoult の法則にしたがい、B 成分は Henry の法則にしたがう。

以上3通りが考えられるが、カドミ-亜鉛合金の場合、前述のように、①の場合、すなわち正則溶液として扱う。

液中の n 成分のモル分率が x_n のとき、その成分の分圧を p_n とし、 n 成分が単一成分として、溶液と同一温度にあるときの蒸気圧を P_n とし、全圧を π とすると、①の関

係が成り立つときは、これらの諸量の間には次の関係がある。

$$p_n = P_n x_n \quad (7)$$

これを A, B 2成分系で示すと次のようである。

$$\left. \begin{aligned} p_A &= P_A x_A \\ p_B &= P_B(1 - x_A) \\ \pi &= p_A + p_B = P_A x_A + P_B(1 - x_A) \end{aligned} \right\} (7')$$

蒸気中の A 成分のモル分率を y_A とすると、これは次のように示すことができる。

$$y_A = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{P_A x_A}{P_A x_A + P_B(1 - x_A)} = \frac{P_A x_A}{\pi} \quad (8)$$

いま $P_A/P_B = \alpha$ とおくと、(8)式は

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A} \quad (9)$$

となり一般化して(6)式に代入して解くと

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{x_1(1 - x_2)}{x_2(1 - x_1)} + \ln \frac{1 - x_2}{1 - x_1} \quad (10)$$

である。ただし(10)式はモル単位であるが重量単位でも成立する。重量単位の場合(10)式は

$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{w_1(1 - w_2)}{w_2(1 - w_1)} + \ln \frac{1 - w_2}{1 - w_1} \quad (11)$$

ここで W_1 は母液重量、 W_2 は残液重量、 w_1 は母液中の重量分率、 w_2 は残液中の重量分率である。 $W_1 W_2 w_1 w_2$ の関係がわかると物量平衡から凝縮相中の量と組成を求めることができる。 $W_1 w_1 - W_2 w_2 = W_V$ (凝縮相中の蒸発成分の重量) $W_1 - W_2 = W_T$ (凝縮相の全重量) とすると $W_V/W_T = w_c$ は凝縮中の蒸発成分の重量分率である。このようにして求めた値が後述の理論蒸着物組成を示す Integral Value である。

○ 平均による方法

母液中の A 金属の重量分率を w'_A 残液中のそれを w''_A とし、その平均値を w_A 、B 金属の平均値を w_B とする。A 金属のモル分率を N_A 、B 金属のモル分率を N_B とすると

$$N_A = \frac{w_A/M_A}{w_A/M_A + w_B/M_B}, \quad N_B = 1 - N_A \quad (12)$$

である。いま $A \ll B$ のとき、前述のように各蒸気圧成分の分圧は $p_A = P^{\circ}A N_A \gamma_A$ 、 $p_B = P^{\circ}B N_B$ となる。ここで w'_A および w''_A がわかると凝縮相中の A, B の重量百分率は、次のようにして求まる。

$$\left. \begin{aligned} A\% &= \frac{p_A M_A}{p_A M_A + p_B M_B} \times 100 \\ B\% &= 100 - A\% \end{aligned} \right\} (13)$$

このようにして求めた理論蒸着物組成が、後出の Average Value である。

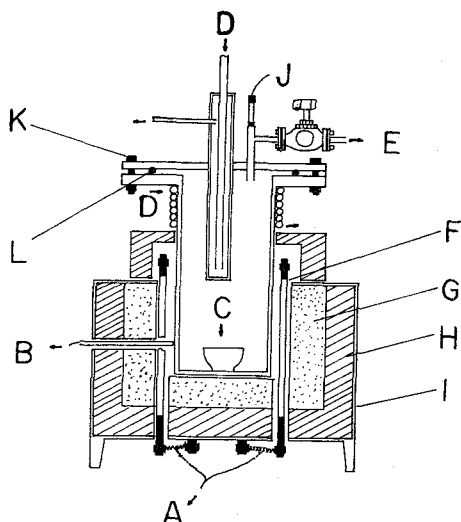
○ その他の方法

蒸留終了時の残液中の各成分の濃度が、蒸留開始時の母液の各成分の濃度に等しいと仮定して凝縮相中の各成分の割合を求める。また母液中の各成分の濃度が蒸留が終了するまで不変であると仮定して、凝縮相中の成分の割合を求める。前者の考え方で計算した理論蒸着物組成を Fixed 1 後者の考え方で求めたそれを Fixed 2 で示した。

なお計算方法は平均値による方法と同一である。

3 装置および方法

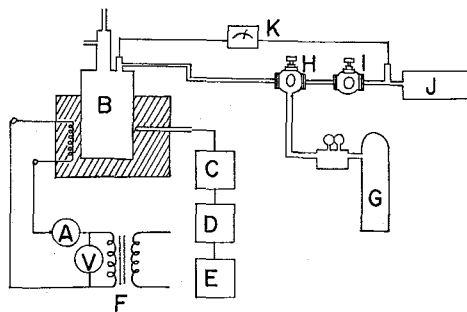
本実験に用いた蒸留炉の構造を Fig.2 に示した。また真



- A: to Slidac
- B: to Pyrometer
- C: Crucible
- D: Cooling water
- E: to Pump
- F: Siliconit heating element
- G: LBK 30
- H: Isolite B2
- I: Steel
- J: Pirani vacuum gauge
- K: Bolt & nut
- L: Packing

Fig.2 Vacuum furnace

空蒸留炉を中心にして、それに接続する他の関連計器類や各種装置の系統図を Fig.3 に示した。炉はシリコニット発熱体を使用し、蒸留容器の上端蓋部には耐熱性Oリングパッキンを取りつけた。このパッキンの熱による変形を防止するために、パッキンの周囲部に銅管をまわし水冷を行った。蒸着金属の捕集はステンレス製の円管を垂直にさし



- A: Ammeter
- B: Vacuum furnace
- C: Thermo-couple
- D: Thermo-meter
- E: Recorder
- F: Slidac
- G: N₂ cylinder
- H: Valve for N₂-introduction
- I: Stop valve
- J: Pump
- K: Pirani vacuum meter

Fig.3 Schematic representation of distillation experiment

込みこの円管中に水を通して蒸着を促進した。蒸留容器の真空度特性は Fig.4 に示す。回転および油拡散ポンプ併用

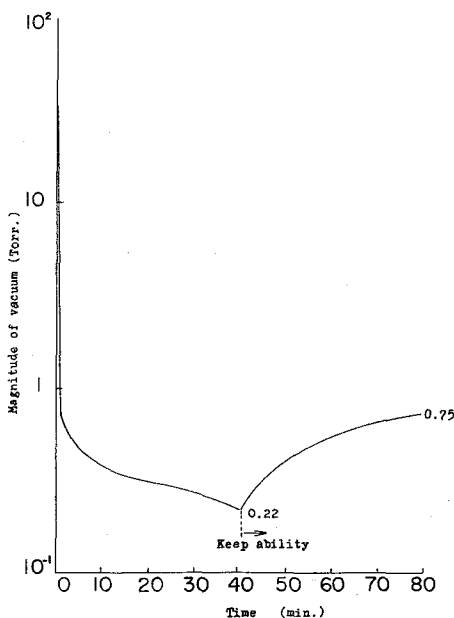


Fig.4 The special characteristics of vacuum furnace at 600°C

で引きはじめてから40分で 0.22Torr であり、その後バルブを閉じての真空度の保持能力は40分間で 0.22Torr から、0.75Torr まで上昇した。

次にカドミー亜鉛合金の蒸留実験方法について記す。供試料はカドミー亜鉛ともに粒状の特級試薬を用い、蒸留容器に挿入する前に所定の割合で両メタルを混合溶解し合金組成をできるかぎり均一化した。各種合金の分析値は次のとおりである。

合金	1	2	3	4	5	6
Cd%	0.65	2.84	5.00	11.72	27.91	38.74
Zn%	99.35	97.16	95.00	88.28	72.09	61.26

蒸留方法は、この合金を磁性るつばに入れ、蒸留容器の底に納めよく密閉したのち、容器内を N_2 ガス 1 気圧とし、炉内温度 500°C まで加熱し、 N_2 ガスを排出すると同時に 1 Torr まで容器内を減圧した。1 Torr まで真空度が低下するのは 1 分以内であるので、その間における蒸発量は無視した。以後 40 分の蒸留を行ないポンプを止めて再び窒素ガスを充填させ、冷却後蒸留物の採集、秤量を行なった。蒸着物は蒸着管付着金属、容器内壁付着金属およびロスの 3 通りである。金属蒸発面と蒸着面との距離は蒸留の進行とともに変わるが、蒸留開始時を 10cm とした。

カドミおよび亜鉛の分析方法は、両金属イオンの溶液は $\text{pH}=7\sim 10$ で EDTA と定量的に反応するので指示薬 BT を用いて Cd と Zn の含量を滴定し、次にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加え Cd と当量の EDTA を遊離させ、 MgSO_4 で逆滴定した。

4 結果および考察

4.1 理論値と実験値との比較

前記の 6 種の Cd-Zn 合金を蒸留した結果、冷却管に蒸着した量、容器内壁に付着した量、未蒸留金属量、およびロスの各量を Table 1 に示した。

次に蒸着金属および未蒸留金属の亜鉛およびカドミについての分析値を Table 2 に示した。

Table 1 Result of Cd-Zn distillation
Condition; 500°C 40min.

Charged metal		Distilled metal (g)				
(g)	Cd%	Zn%	Cooling tube	Wall	Loss	Total
162.93	38.74	61.26	42.82	16.87	1.66	61.35
87.16	27.91	72.09	24.66	5.43	2.07	32.16
139.75	11.72	88.28	29.88	11.33	1.63	42.84
306.20	5.00	95.00	29.86	18.33	1.20	49.39
116.19	2.84	97.16	10.00	5.21	2.21	17.14
208.69	0.65	99.35	15.95	6.19	3.93	25.07

Table 2 Analytical values of distilled metal

Distilled metal		Residual metal	
Cd %	Zn%	Cd%	Zn%
55.41	44.59	28.67	71.33
30.41	69.59	5.53	94.47
22.09	77.91	7.13	92.87
7.67	92.33	4.93	95.07
6.79	93.21	1.75	98.25
3.41	96.59	0.39	99.61

さらに蒸着金属の理論蒸着物組成の値を、前記の 4 通りの方法について算出した結果を Table 3 に示した。理論蒸着物組成と実験値 (Table 2) との比較を行なってその関係を Fig. 5 に示した。

Table 3 Theoretical value of Cd-Zn distillation

Charged metal		Integral value		Fixed 1		Fixed 2		Average value	
Cd%	Zn%	Cd%	Zn%	Cd%	Zn%	Cd%	Zn%	Cd%	Zn%
38.74	61.26	77.01	22.99	78.46	21.54	85.14	14.86	82.16	17.84
27.91	72.09	32.31	67.69	34.66	65.34	77.82	22.18	64.53	35.47
11.72	88.28	34.54	66.45	41.07	58.93	54.62	45.38	48.62	51.38
5.00	95.00	22.38	77.62	31.98	68.01	32.30	67.70	32.14	67.86
2.84	97.16	11.35	88.65	13.93	86.07	20.95	79.05	17.58	82.42
0.65	99.35	4.13	95.87	3.47	96.53	5.58	94.42	4.54	95.46

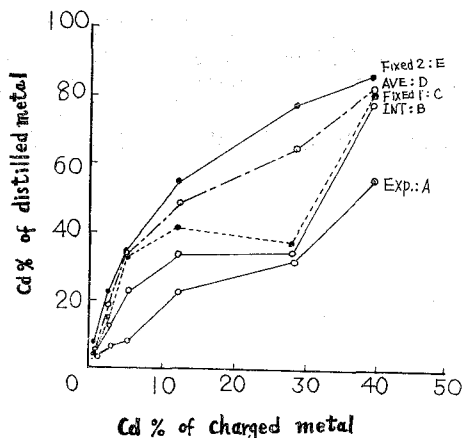


Fig. 5 Comparison of experimental value with theoretical values

- A; Experimental value
- B; Integral value
- C; Fixed 1
- D; Average value
- E; Fixed 2

これらの結果のなかでことに顕著な1つの傾向は、蒸着金属中のカドミ品位が、あらかじめ理論的に予測されたどの値よりも低いことである。すなわち、理論計算から予測される程度にはカドミと亜鉛の分離は実際には可能でないということである。ここで求めた理論値はいずれの場合も蒸発面上で、その温度でのカドミおよび亜鉛の蒸気圧より求めた蒸発傾向であり、その傾向の差から算出したものである。実験値はもちろん、蒸着金属中のカドミの平均濃度である。したがって、この2つのカドミ%の比較を行なうには、理論値として蒸発速度ならびに容器内での蒸着面までの拡散移動速度、さらには蒸着面上での蒸着速度(凝縮速度)などを考慮しなければならない。したがってカドミおよび亜鉛の凝縮係数に大きく影響をおよぼす平均自由行程を無視することはできない。また容器内の残留空気によるカドミ、亜鉛の窒化の起りやすさの差、Cd-Zn合金を正則溶液とみなして計算したことによる影響についても考慮しなければならない。

そこで平均自由行程について考察すると、カドミおよび亜鉛について、各分子の平均自由行程を求めると Table 4 のとおりである。

両者の凝縮係数を比較するには⁵⁾、平均自由行程を比べればよいから、Table 4 に示すように、低濃度におけるカドミほど亜鉛より蒸着しにくいといえる。

次に正則溶液とみなして計算したことについて考察すると、実験結果と理論値(Fixed 2)から逆算するとカドミ・亜鉛合金の活量線図が負に偏っていれば、実験結果と合うことになる。

Table 4 Mean free path of Cd and Zn

Cd %	λ_{Cd}	λ_{Zn}	$\lambda_{Cd}/\lambda_{Zn}$
38.74	4.48×10^{-3}	5.68×10^{-3}	0.7887
27.91	5.70×10^{-3}	7.25×10^{-3}	0.7862
11.72	8.87×10^{-3}	1.14×10^{-2}	0.7781
5.00	1.12×10^{-2}	1.45×10^{-2}	0.7724
2.84	1.22×10^{-2}	1.58×10^{-2}	0.7722
0.65	1.34×10^{-2}	1.74×10^{-2}	0.7701

蒸留中の気相の組成を考察すると、2つの金属の平衡分圧をそれぞれ P_{Cd} 、 P_{Zn} とし、平衡の場合の Cd、Zn の蒸気相の量を A_{ecd} 、 A_{ezn} とし、非平衡の場合の蒸気相の量を A_{mcd} 、 A_{mzn} とすると、平衡の場合、

$$A_{ezn}/A_{ecd} = P_{zn} M_{zn}/P_{cd} M_{cd}$$

ここに、 M_{zn} 、 M_{cd} は Zn および Cd の原子量を示す。非平衡の場合、Langmuir の式にしたがうので

$$A_{mzn}/A_{mcd} = P_{zn} \sqrt{M_{zn}} / P_{cd} \sqrt{M_{cd}}$$

そして $M_{zn} < M_{cd}$ であるから

$$M_{zn}/M_{cd} < \sqrt{M_{zn}/M_{cd}}$$

ゆえに、 $A_{ezn}/A_{ecd} < A_{mzn}/A_{mcd}$ となり、非平衡の場合には原子量の小さい金属の蒸発を助ける傾向にある。本実験での理論値は平衡の場合を考えての値である。

5 結 論

カドミ・亜鉛合金について、真空蒸留を行ない、得られた蒸着金属中のカドミ品位について考察を行なった。すでに与えられている種類のデータより、蒸着金属のカドミ品位を算出し、実験値と比較した。その結果、実験値は、4通りの考え方によって求めた各計算値よりも低くなることがわかった。その理由として、

- 1) 両成分の凝縮係数の扱い方、すなわち平均自由行程
- 2) Cd-Zn合金を正則溶液として扱うことができない。
- 3) 理論値計算にあたっては、容器内の非平衡状態を考慮しなければならない。

そのほか、容器、計測機器の点では真空度の到達能力、窒素封入による試料表面の膜の形成、金属表面の測温、蒸発表面より蒸着面までの距離、これらの諸因子を理論値の計算にどのようにとり入れるかが困難な点であるが、きわめて重要である。

文 献

- 1) O, クバシエウスキー他; “金属熱化学” (産業図書 1968) 323
- 2) 同 上
- 3) 渡辺元雄; “金属製錬総論” (朝倉書店, 1961) 213
- 4) 上野景平; “キレート滴定法” (南江堂, 1972) 277
- 5) 平田光穂他; “蒸留工学ハンドブック” (朝倉書店 1966) 257
- 6) 渡辺元雄; “金属製錬総論” (朝倉書店, 1961) 224