

亜鉛またはカドミウムを含む 2 元合金の蒸発速度・温度曲線

相 田 貞 蔵* 渡 辺 一 徳*

Teizo Aida and Kazunori Watanabe : Curves of Evaporation Rates vs Temperature for Zinc Binary Alloys and Cadmium Binary Alloys. This study was carried out so as to obtain basic data on Zn-Al, Zn-Sb, Zn-Sn, Zn-Pb, Cd-Sb, Cd-Sn and Cd-Pb alloys which were heated at such high temperatures as their boiling points.

First, in accordance with the illustrating method described in the proceeding paper⁽¹⁾, the following were illustrated and calculated for the above alloys :

- (1) Curves of evaporation rates W vs temperature T (over the range of about $700^{\circ}\sim 2000^{\circ}\text{K}$)
- (2) Constants B and C of evaporation rates
- (3) Latent heat of evaporation L_0
- (4) Curves of evaporation energy ϵ vs temperature T

Next, the curves of evaporation rates W vs temperature T for the above alloys were compared with the corresponding experimental curves or illustrated curves reported by Burmeister, Kubaschewski, Schneider and others.

The results of comparison showed that both curves are in relatively good agreement at evaporation rates of less than about $20\text{ g/cm}^2\cdot\text{sec}$ in corresponding to the vapor pressure of about 760 mmHg and in the composition ranges of more than $(20\sim 30)\text{ wt}\%$ zinc in zinc binary alloys, and more than $30\text{ wt}\%$ cadmium in cadmium binary alloys.

(Received August 16, 1971)

I. 緒 言

放電加工, 溶接, 電気接点などのようにアーク放電の伴う場合には, 電極(金属)表面の一部は沸点程度の高温度に達し, 多量の金属蒸気が蒸発する。前報⁽¹⁾では, このような高温度における Cu-Zn 合金の蒸発速度・温度曲線の実用的な求め方について述べたが, 本報では引続いて Zn-Al, Zn-Sb, Zn-Sn, Zn-Pb および Cd-Sb, Cd-Sn, Cd-Pb 各合金の蒸発速度・温度曲線(約 $700^{\circ}\sim 2000^{\circ}\text{K}$)を図式的に求め, さらに蒸発速度式の定数 B, C および蒸発潜熱 L_0 を算出した。

II. 図式作成法

1. 基本式

蒸発速度・温度曲線を図式的に作成(図解)するには二つの関係が必要である。その一つは純金属(合金の成分元素)の蒸発速度の式で, 他は 2 元合金の組成と沸点の関係曲線である。

(1) 純金属の蒸発速度式

一般に, 純金属を加熱すると金属表面から金属原子が蒸発するが, その際の蒸発速度 W (金属の単位表面積 1 cm^2 から 1 秒間に蒸発する金属量 $\text{g/cm}^2\cdot\text{sec}$) は次式⁽²⁾で示される(なお前報⁽¹⁾の(1), (14)式で±の符号に誤があるので訂正する)。

$$\log_{10} W = -4.2340 + 0.5 \log_{10} M + \log_{10} p_{\mu} - 0.5 \log_{10} T \quad (1)$$

$$= -1.2340 + 0.5 \log_{10} M + \log_{10} p_{\text{mm}} - 0.5 \log_{10} T \quad (2)$$

$$= C - 0.5 \log_{10} T - \frac{B}{T} \quad (\text{g/cm}^2\cdot\text{sec}) \quad (3)$$

ここで W : $\text{g/cm}^2\cdot\text{sec}$ M : 原子量
 p_{μ} : 蒸気圧(μ) p_{mm} : 蒸気圧(mmHg)
 T : 金属の蒸発面温度($^{\circ}\text{K}$)
 B, C : 金属材料固有の定数

本報に必要な純金属の定数 B, C を **Table 1**⁽²⁾に示す。Table 1 において B_l, C_l の添字 l は熔融金属の, また B_s, C_s の添字 s は固体金属の定数であることを示す。また B, C のように添字のない場合はその定数は熔融金属, 固体金属で共通であることを示す。

なお, 本報のように熔融金属の蒸発諸量を検討する場合は B_l, C_l を用いるべきであるが, Zn と Cd の B_l, C_l が示されていないので⁽²⁾, B_s, C_s を用いて計算する。

(2) 2 元合金の組成と沸点の関係

種々の Zn 2 元合金, Cd 2 元合金の組成と沸点の関係曲線をそれぞれ **Fig. 1** (a), (b)⁽³⁾に示す。Fig. 1 の各曲線に実験式をあてはめてみると, それぞれ次式がえられる。ただし, x は各合金中の合金元素(例えば Al, Sb, Sn, Pb など)の重量百分率($\text{wt}\%$)を示し, また次式は大体において $0 < x < 90$ の範囲で成立つ。まず

(2) S. Dushman : *Scientific Foundation of Vacuum Technique II*, New York John Wiley and Sons, Inc., (1949), 740.

(3) 河上 : 金属理化学, 山海堂, (昭 21), 64.

* 熊本大学工学部(Faculty of Engineering, Kumamoto University, Kumamoto)

(1) 相田 : 金属学会誌, 35(1971), 604.

Table 1 Constants of evaporation rate, latent heat of evaporation, boiling point and atomic weight for various pure metals

Metal	Constants of evaporation rate		Latent heat of evaporation L_0 (Joule/g)	Boiling point (°K)	Atomic weight
	B	C			
Zn	6.744×10^3 (s)	8.614 (s)	1.779×10^3	1179	65.38
Cd	5.798×10^3 (s)	8.571 (s)	0.888×10^3	1038	112.41
Al	15.63×10^3 (l)	8.471 (l)	10.542×10^3	2333	26.98
Sb ₂	9.913×10^3	8.379	1.379×10^3	1713	121.76
Sn	13.11×10^3 (l)	6.773 (l)	2.468×10^3	2543	118.70
Pb	9.60×10^3 (l)	7.614 (l)	8.565×10^2	2013	207.21
Cu	16.58×10^3 (l)	8.388 (l)*	4.796×10^3	2873	63.54
Ag	14.09×10^3 (l)	8.443 (l)*	2.356×10^3	2483	108.88

* from T.H.Lee : J.App.Phys., 30 (1959), No.2, 170.

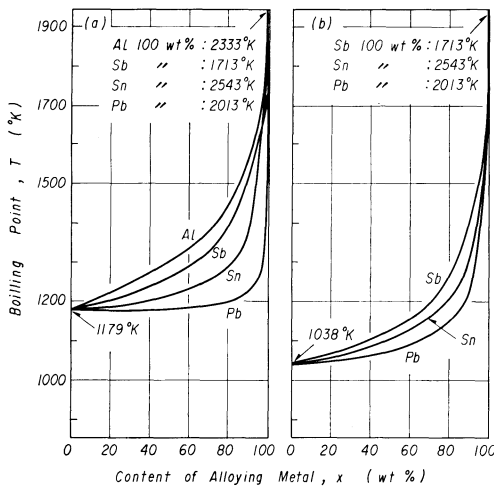


Fig.1 Curves of boiling points as a function of Al, Sb, Sn and Pb contents respectively, (a) for zinc binary alloys and (b) for cadmium binary alloys

Zn 2 元合金の場合は

$$T_{Zn-Al} = 1179 + 160 \tan(0.75x) \quad (4)$$

$$T_{Zn-Sb} = 1179 + 85 \tan(0.85x) \quad (5)$$

$$T_{Zn-Sn} = 1179 + 40 \tan(0.88x) \quad (6)$$

$$T_{Zn-Pb} = 1179 + 7 \tan(0.90x) \quad (7)$$

なお参考に Zn-Cu 合金⁽¹⁾は

$$T_{Zn-Cu} = 1179 + 220 \tan(0.7x) \quad (8)$$

である。一方, Cd 2 元合金の場合は

$$T_{Cd-Sb} = 1038 + 100 \tan(0.83x) \quad (9)$$

$$T_{Cd-Sn} = 1038 + 77 \tan(0.83x) \quad (10)$$

$$T_{Cd-Pb} = 1038 + 42 \tan(0.88x) \quad (11)$$

ここで T_{Zn-Al} , T_{Cd-Sb} ……………の単位は °K

1179 は Zn の沸点, 1038 は Cd の沸点(°K)

なお, $90 < x < 100$ の範囲では $x=90$ を上式に代入してえられる値と $x=100$ の場合の値(Al, Sb, Sn, Pb などの沸点)を適宜結ぶと Fig.1 に合致する曲線がえられる。

2. 各合金の蒸発速度・温度曲線の作成

蒸発速度の式(3)と合金の組成・沸点曲線 Fig.1(または

(4)~(11)の実験式)を用いて, 各合金の蒸発速度・温度曲線を作図することができる。作図法の詳細は前報⁽¹⁾の2に述べたので, ここでは結果のみを Fig.2 および Fig.7 に示す。なお本報の 2 元合金のごとくその成分元素の沸点が著しく異なる場合は, 前報⁽¹⁾でも述べたように, その合金から蒸発する原子群は低沸点成分の原子(ここでは Zn または Cd 原子)のみからなるものとみなし大体において差支えない。

3. 蒸発速度の定数 B, C および蒸発潜熱 L_0 の計算値

蒸発速度の定数 B, C および蒸発潜熱 L_0 はそれぞれ前報⁽¹⁾の II-3, 4 に従って算定した。算定結果を Table 2 に示す。なお, Fig.2, 7, Table 2 には Al, Sb, Sn, Pb の (70~93)wt% をこえるものは示していないが, これは III で後述するように上述の算定または図解結果と従来の実測結果等とが一致しないためで, この不一致原因についても後述する。

4. 蒸発エネルギー・温度曲線の作成

蒸発エネルギー ϵ (joule/cm²·sec) と温度 T (°K) の関係曲線を前報⁽¹⁾の II-5 に従って作成した。その代表例を Fig.3 に示した。

III. 既報告結果との比較

II で最も重要な関係は蒸発速度・温度の関係で, これは他の総ての基礎になっている。よって筆者らの求めた蒸発速度の値と既報告の文献値^{(4)~(6)}とを比較してその妥当範囲を検討する。

(4) S. Dushman : *Scientific Foundation of Vacuum Technique II*, New York Wiley and Sons, Inc., (1949), 773.

(5) S. Dushman : *Scientific Foundation of Vacuum Technique II*, New York John Wiley and Sons, Inc., (1949), 774.

(6) S. Dushman : *Scientific Foundation of Vacuum Technique II*, New York John Wiley and Sons, Inc., (1949), 775.

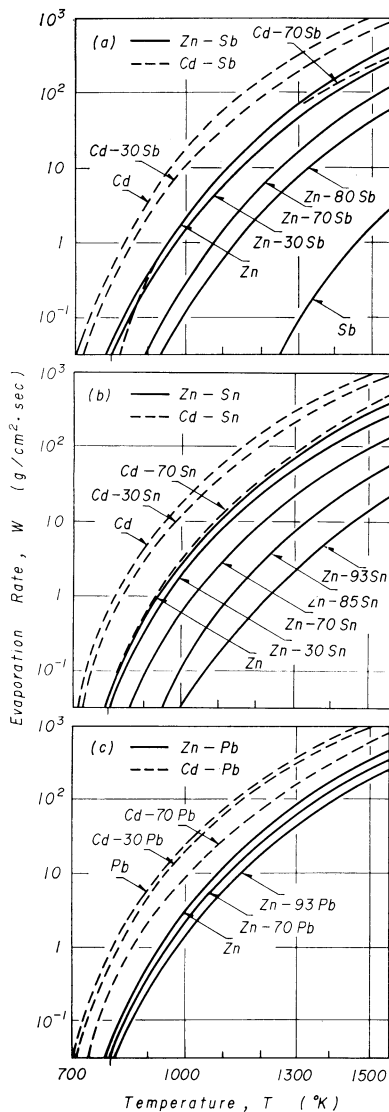


Fig. 2 Illustration of evaporation rates vs temperature curves for various zinc binary alloys and cadmium binary alloys

1. Zn-Sn, Cd-Sn 合金の比較検討

Fig. 4 は温度 973°K における Zn-Sn 合金の Zn の蒸気圧, また 813°K における Cd-Sn 合金の Cd の蒸気圧の報告結果⁽⁴⁾である. 横軸の Sn mol 分率を wt% に換える. すなわち, A-D 2 元合金において A 成分元素の wt% を x_A とすると

$$x_A = \frac{100 q_A M_A}{q_A M_A + (1 - q_A) M_D} \quad (12)$$

の関係がある. ここで M_A, M_D はそれぞれ成分元素 A, D の原子量, q_A は成分元素 A の mol 分率 (mol% または at% の場合は分母の 1 は 100 となる) である.

また縦軸の蒸気圧 p (mmHg) を (2) 式によって蒸発速度 W (g/cm²·sec) に換える. 以上の単位換算を行なった場合の

Table 2 Calculated values of constants of evaporation rate and latent heat of evaporation for various zinc or cadmium binary alloys

Alloy	Content (wt%)	Constants of evaporation rate		L_0 (joule/g)
		B	C	
Zn-Al	0 (Zn)	6.744×10^3	8.614	1.779×10^3
	30% Al	7.35×10^3	8.67	1.96×10^3
		$[7.08 \times 10^3]$	$[8.52]$	$[1.88 \times 10^3]$
	70% Al	8.25×10^3	8.67	2.40×10^3
		$[7.35 \times 10^3]$	$[8.26]$	$[2.00 \times 10^3]$
Zn-Sb	0	6.744×10^3	8.614	1.779×10^3
	30% Sb	6.96×10^3	8.61	1.67×10^3
	70% Sb	7.50×10^3	8.51	1.61×10^3
	80% Sb	7.91×10^3	8.49	1.38×10^3
Zn-Sn	0	6.744×10^3	8.614	1.779×10^3
	30% Sn	6.65×10^3	8.50	1.65×10^3
	70% Sn	7.03×10^3	8.45	1.76×10^3
	85% Sn	7.42×10^3	8.42	1.78×10^3
Zn-Pb	0	6.744×10^3	8.614	1.779×10^3
	30% Pb	6.74×10^3	8.61	1.78×10^3
	70% Pb	6.64×10^3	8.45	1.36×10^3
	80% Pb	6.64×10^3	8.45	1.36×10^3
Cd-Sb	0 (Cd)	5.798×10^3	8.571	8.888×10^2
	30% Sb	5.46×10^3	8.22	9.01×10^2
	70% Sb	6.69×10^3	8.55	9.28×10^2
Cd-Sn	0	5.798×10^3	8.571	8.888×10^2
	30% Sn	5.95×10^3	8.52	8.35×10^2
	70% Sn	6.44×10^3	8.47	8.68×10^2
Cd-Pb	0	5.798×10^3	8.571	8.888×10^2
	30% Pb	5.69×10^3	8.43	8.17×10^2
	70% Pb	6.03×10^3	8.45	8.60×10^2

Values with [] are calculated by the use of formula (16)

文献値と筆者らの計算値との比較を Table 3 に示す.

Table 3 によれば Zn-Sn 合金では $0 < \text{Sn} < (85 \sim 93)$ wt%, Cd-Sn 合金では $0 < \text{Sn} < \text{約 } 70 \text{ wt\%}$ の範囲では計算値と文献値は比較的よく一致する. これら以外の範囲では一致しない. 不一致の原因としては, (1) Fig. 1 の組成・沸点曲線⁽³⁾において曲線の急上昇範囲 ($\text{Sn} > (70 \sim 90) \text{ wt\%}$ の範囲に相当)の信頼性が低いのではないかと考えられること, (2) Table 1 の蒸発速度の定数 B, C にも若干の誤差が含まれていると考えられること, (3) 筆者らの図解法には作図上の仮定が含まれており, かつ作図によるためどうしても若干の読取り誤差や作図上の個人誤差 (曲線の引き方) がさげられないことなどがあげられる.

しかし, 前報⁽¹⁾の Cu-Zn 合金の場合のように, 合金のほぼ全組成に亘って筆者の計算値と文献値はよく一致した事実もあるので, このことを併せ考えると不一致の主原因は (1) によるものと思われる. 従ってさらに正確な組成・沸点の実測曲線がえられればこの不一致の問題はかなり解決されるものと思われる.

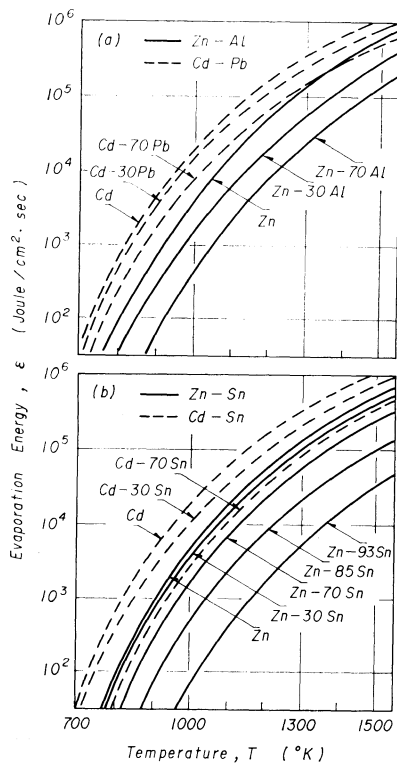


Fig.3 Illustration of evaporation energy vs temperatures curves, (a) for zinc binary alloys and (b) for cadmium binary alloys

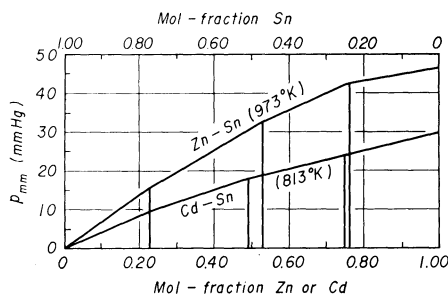


Fig.4 Vapor pressure of zinc in Zn-Sn alloys at 700°C (973°K), and vapor pressure of cadmium in Cd-Sn alloys at 540°C (813°K), plotted versus Mol-fraction of tin respectively (Burmeister and Jellinek)

2. Zn-Pb, Cd-Pb 合金の比較検討

Fig.5 は温度 1027°K における Zn-Pb 合金の組成と Zn の活量 α_{Zn} の関係および温度 817°K における Cd-Pb 合金の組成と Cd の活量 α_{Cd} の関係に関する既報告結果⁽⁵⁾である。まず、横軸の at% を (12) 式 (ただし分母は $q_A M_A + (100 - q_A) M_D$ となる) によって wt% に換える。また縦軸の活量 α は次式によって一旦蒸気圧 p (mm Hg) に換えてから、さらに (2) 式を用いて蒸発速度 W (g/cm²·sec) に換える。

Table 3 Comparison of calculated values with reported values⁽⁴⁾⁽⁵⁾ of evaporation rate W for various alloys

Alloy	Content		Evaporation rate W (g/cm ² ·sec)	
	wt%	mol%	Calculated	Literature ⁽⁴⁾⁽⁵⁾
Zn-Sn (973°K)	0% Sn	(Zn)	1.9	2.0
	30% Sn	19.1% Sn	1.5	0.7
	70% Sn	56.2% Sn	4.2×10^{-1}	4.2×10^{-1}
	85% Sn	75.0% Sn	1.7×10^{-1}	2.4×10^{-1}
	93% Sn	87.0% Sn	1.4×10^{-1}	2.0×10^{-1}
	97% Sn	94.9% Sn	$1.3 \times 10^{-3*}$	$4.6 \times 10^{-2*}$
Cd-Sn (813°K)	0% Sn	(Cd)	9.6×10^{-1}	6.5×10^{-1}
	30% Sn	28.9% Sn	4.8×10^{-1}	5.1×10^{-1}
	70% Sn	68.8% Sn	1.0×10^{-1}	2.0×10^{-1}
	85% Sn	83.7% Sn	$2.2 \times 10^{-2*}$	$1.5 \times 10^{-1*}$
Zn-Pb (1027°K)	0% Pb	100% Zn	3.6	3.6
	30% Pb	42.2% Zn	3.5	2.2
	70% Pb	11.9% Zn	2.3	1.3
	80% Pb	7.3% Zn	2.1	*
	85% Pb	5.3% Zn	1.9	$8.15 \times 10^{-1*}$
Cd-Pb (817°K)	0% Pb	100% Cd	1.0	9.0×10^{-1}
	30% Pb	55.8% Cd	9.0×10^{-1}	5.0×10^{-1}
	70% Pb	18.8% Cd	3.4×10^{-1}	$6.0 \times 10^{-2*}$
	93% Pb	3.8% Cd	$1.5 \times 10^{-2*}$	$6.0 \times 10^{-2*}$

* A large difference between the calculated value with * and the reported value is recognized

$$\alpha_{Zn} = p_{Zn} / 2.51 \times 10^2 \quad (13)$$

$$\alpha_{Cd} = p_{Cd} / 5.52 \times 10 \quad (14)$$

ここで p_{Zn} : Zn-Pb 合金の Zn の蒸気圧 (mmHg)

p_{Cd} : Cd-Pb 合金の Cd の蒸気圧 (mmHg)

2.51×10^2 : 1027°K における純 Zn の蒸気圧 (mmHg)

5.52×10 : 817°K における純 Cd の蒸気圧 (mmHg)

以上の操作を施した場合の文献値と筆者らの計算値との比較を Table 3 に示す。Table 3 によれば Zn-Pb 合金では $0 < Pb < 80wt\%$, Cd-Pb 合金では $0 < Pb < 70wt\%$ の範囲では計算値と文献値はほぼ一致する。これら以外の範囲では一致しないが、その原因は 1. の Zn-Sn, Cd-Sn 合金の場合と同様であると思われる。

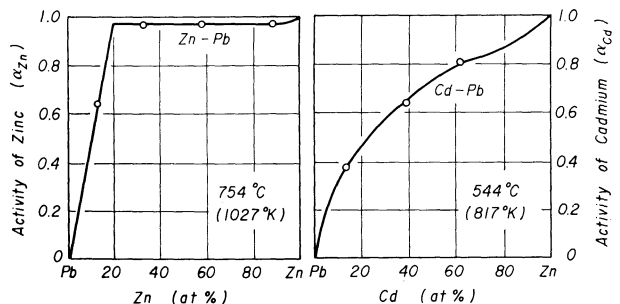


Fig.5 Plots of the activity versus atomic percent of zinc in Zn-Pb alloys at 754°C (1027°K), and of cadmium in Cd-Pb alloys at 544°C (817°K) (from Kubaschewski)

3. Zn-Al 合金の比較検討

(1) Fig.1 の組成・沸点の関係曲線を用いた場合

Fig.6 は Zn-Al 合金の Zn の蒸気圧 p (mmHg) と温度 T ($^{\circ}\text{C}$) の関係を示す実測結果⁽⁶⁾である。横軸(上)の温度 $^{\circ}\text{C}$ を $^{\circ}\text{K}$ に換算し直し、縦軸の p_{mm} を 1. の Zn-Sn 合金に準じて W に換算し直し、さらにパラメーター Zn の at% を (12) 式(ただし分母は $q_A M_A + (100 - q_A) M_D$ となる)によって wt% に換算し直す。

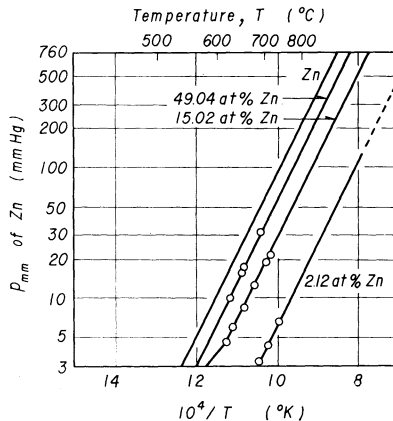


Fig.6 Plots of vapor pressure p_{mm} of zinc versus $1/T$ for three Zn-Al alloys and for pure zinc (Schneider and Stoll)

以上の操作を施すと Fig.6 の Zn 49.04, 15.02, 2.12 at% の曲線は Fig.7 の Zn 70.0, 30.0, 5.03 wt% の蒸発速度・温度曲線の実線部分のようになる。一方、筆者らの作成した同一 Zn wt% の曲線を示すと Fig.7 の点線のようになる。実線と点線の部分を比較すると Zn 70.0 wt% の場合は完全に一致し、Zn 30.0 wt% の場合はほぼ一致す

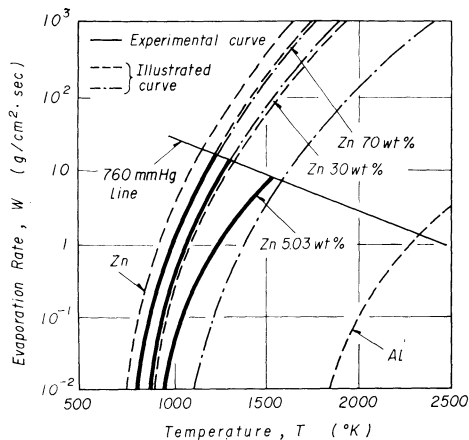


Fig.7 Comparison of illustration curves with experimental curves for various Zn-Al alloys
--- illustrated by the use of formula (4) and ---- of formula (16) ——— observed by Schneider and Stoll

るがよい一致とはいえない、Zn 5.03 wt% の場合は図面には省略したが両者の間に大きな偏差を生じた。

(2) 組成・沸点の関係曲線を補正した場合

上述の Zn 30.0, 5.03 wt% の場合の不一致の主要原因は 1. の Zn-Sn の場合と同様に、Fig.1 の Zn-Al 合金の組成・沸点曲線の正確さに若干疑問があるためではないかと思われる。そこで組成・沸点曲線の補正について検討した。

すなわち、さきの (4)~(8) 式を再び参照すると、それらはつぎの一般式で統一される。

$$T_{\text{Al}} = 1179 + \beta \tan(\gamma x) \quad (15)$$

つぎに Zn-Cu, Zn-Al, ……合金の一般式の一連の定数 $\beta_{\text{Cu}}, \beta_{\text{Al}}, \dots, \gamma_{\text{Cu}}, \gamma_{\text{Al}}, \dots$ などと合金元素 Cu, Al, ……の何らかの物理定数との間に特定の関連があるのではないかと考えて検討したところ、 β, γ と合金元素の蒸発速度の定数 B (Table 1) との間に Fig.8 のような関係があることがわかった†。Fig.8 で Zn-Al 合金の β_{Al} のみが直線から僅かにずれている。そこで、このずれを β 直線上の値で補正すると組成・沸点曲線の実験式は

$$T_{\text{Zn-Al}} = 1179 + 132 \tan(0.75 x) \quad (16)$$

となる。(16) 式を用いて前と同一方法で蒸発速度・温度曲線を作図すると Fig.7 の破線のようになる。破線と実線(実測曲線)を比較すると Zn 70.0 wt% の場合(破線と点線一致)は勿論、Zn 30.0 wt% の場合も非常によく一致するようになった。しかし Zn 5.03 wt% の場合は一致しない。

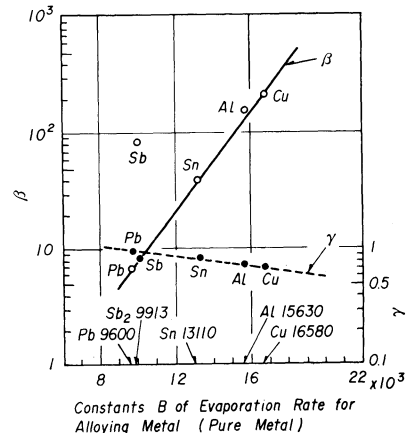


Fig.8 Relation between constants β, γ and constants B . Constants β and γ are those of experimental formulas for the curve of boiling points shown in Fig.1

† ただし Sb のみは直線上にのらなかつた。Sb と Pb を比較してみると蒸発エンタロピーはそれぞれ 21.2, 21.08 cal/deg·mol, 蒸発潜熱は 40.0, 42.4 kcal/mol, 原子容は 18.4, 18.27 cm^3 とほぼ等しいが、融点はそれぞれ 903.5 $^{\circ}$, 600.4 $^{\circ}\text{K}$, 沸点は 1713 $^{\circ}$, 2013 $^{\circ}\text{K}$ と大幅に異なる。このような Sb と Pb 間の沸点、融点の大きな相違が Zn-Sb, Zn-Pb の組成・沸点曲線のうえにもあらわれ、実験式の定数 β, γ の大きな相違となったものと思われる。よって Fig.8 の検討の際には Sb (Zn-Sb 合金) は除外した。

以上の比較によると T_{Zn-Al} の式としては (16) 式の方が (4) 式よりも幾分正確であると思われるので、(16) 式を用いて B, C, L_0 を算出し直し Table 2 中に [] 印をつけて区別して示した。

IV. 総 括

図式法⁽¹⁾によって Zn 2 元合金, Cd 2 元合金の蒸発諸量を求めた。この方法は厳密な方法ではないので多少の誤差はまぬかれないが、非常に簡単で実用上の目安をうるには便利である。III. の比較結果から蒸発諸量の実用上の妥当範囲をまとめるとつぎのようになる。

(1) Zn-Sn, Zn-Pb, Zn-Al 合金では $Zn > (20 \sim 30) \text{ wt}\%$, また Cd-Sn, Cd-Pb 合金では $Cd > 30 \text{ wt}\%$ の場合は筆者らの作成した蒸発速度・温度曲線 Fig. 2, 7 および Table 2

の定数 B, C は実用上の目安としては妥当と判断される。

(2) ただし蒸発速度 W の妥当範囲の上限は Fig. 7 から推察すると約 $20 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec}$ (蒸気圧では約 760 mmHg 相当) で、妥当範囲の下限は約 $10^{-2} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec}$ (約 5 mmHg 相当) である (Fig. 6 の Zn-Al 合金の Zn 15.02, 2.12 at% の場合のように $W < \text{約 } 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec}$ では蒸発速度, 蒸気圧の異常増加のおきるものもある)。

(3) Zn-Sb, Cd-Sb 合金については実測結果が見当らないので比較できなかったが、他の Zn 系, Cd 系 2 元合金と同一方法で求めた関係上、蒸発諸量の妥当範囲は上述の (1), (2) と同程度と思われる。

(4) 蒸発エネルギー・温度曲線や蒸発潜熱 L_0 も求めたが、これらは上述の妥当範囲内で目安として役立つであろう。