Hg-In 二元合金及び Hg-Tl-In 三元合金状態圖に關する研究*

伊 藤 尙** 故 小川英次郎** 柳ヶ瀬 勉**

Hisashi Ito, the late Eijiro Ogawa and Tsutomu Yanagase: Studies on the Diagram of Hg-In and Hg-Tl-In Alloys.

This experiment was performed for the purpose of determining the diagram of Hg-In binary alloys and finding if they would solidify below -60°C at which the Tl-Hg alloy including Tl 8% melts. The ternary system of Hg-Tl-In was also investigated. As the results of thermal analysis using copper-constantan thermocouple which jointed four pairs in series, three compounds In Hg_5 (m. p. -17°C), InHg (-23°) and In_{11}Hg (decomp. at 94°), two eutectic points at In 23% (m. p. -37.5°) and In 50% (m. p. -32.5°) were found as is shown in Fig. 1. Both eutectic alloys did not melt below -60° . The ternary system of Hg-Tl-In did not possess melting point below -60° , but two ternary eutectics are found at the point of 73% Hg, 10% Tl, 17% In and 51% Hg, 8% Tl, 41% In at -55° and -41° respectively. (Fig. 4)

(Received April 20, 1950)

I. Hg-In 二元合金状態圖

緒 言

低温度でもなお液体である金属は、單に寒暖計ばかりでなく特に最近低温度用各種の材料に益々必要性が大となつて來た。普通單一金属としては専ら水銀がそれらの用途にあてられていたが、水銀よりもなお低い温度即ち -38.9° 以下にても凝固しない金属が要求されるに至り、現在の所 Hg-Tl 二元合金で Tl 8% の共晶温度 -60° が最低とされている。Tl と週期表上類似な In と Hg との状態圖は未決定であるので、この決定と、場合によつては -60° 以下の共晶をねらつて本研究を行つた。

2. 試料作成並に實驗方法

In は彦島製錬所において亜鉛製錬工程中の殘滓より抽出して電解により得た金属を用いた。また Hg は真空蒸溜して精製した。目的の濃度を有する In アマルガムを

作るには、先ず水銀を 8g 削後正確に秤量し、これに計算量の In を削つて加える。これを直径 8mm のガラス管に入れて封じ良く混する。この際アマルガムは In 濃度が大なる程ガラス壁面にくつきいてまざるのに困難を感じた。

熱分析用の熱電對には、銅-コンスタンタンを 4 組直列につなぎ、コンスタンタンにはガラス棒を毛細管狀に伸しこの中を通して絶縁し、先端の接點の部分はベークライトを塗り硬化せしめて絶縁する。これを一組にして内徑 2mm のガラス管に封じる。

銅-コンスタンタンの熱起電力は 100° において 4.07mV であるからこの 4 組を直列につなぎ合せた熱電對では 16.28mV となるべきである。ポテンショメーターを用いて測定した結果は、16.15mV となつた。また白金-白金ロジウム用パイロメーターを使用して、水銀寒暖計と比較補正した結果、水銀寒暖計の 1° はこの目盛では $15.0 \sim 15.5^{\circ}$ を示した。また、同パイロメーターにて水銀の熱分析を行い 580° にて凝固點を示したので、これが -38.9° なるためには 14.9 が -1° にあたることになる。以上より大體こ

** 九州大學工學部

* 1949 年 4 月本會東京大會に發表

の目盛りの 15° が 1° に相當することにして計算した。

寒剤としては氷と食鹽、氷と $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、更に低温の所では固體炭酸にエーテルを加えて粥狀となし、これで最低 -67° を得た。更に低い温度が必要なる場合は、斷熱瓶中に入れたのを眞空ポンプで引けば -80° 迄下つた。冷却速度を加減するために、試料を入れたガラス管の外側にガラス管の外套を幾重にもして、適當なる速さの所まで取りはずしを行つた。

3. 實驗結果

熱分析による初晶點及共晶點は、冷却の場合を取り、Fig. 1 の如き状態圖を決定した。即ち Hg-In 二元合金では水銀より以下に凝固點を下げることとは不可能で、共晶

Fig. 1 Hg-In Diagram.

温度としては、In 23% -37.5° , In 50% -32.5° 化合物としては InHg_5 (In 10.2%, m.p. -17°), InHg (In 36.3%, m.p. -23°) また In 85% と 90% の間では判然としないが In 86.3% における In_{11}Hg なる化合物であらう。In 80% 以上は熱分析による方法のみにては不明瞭で、また In 側における固溶體の有無も知り得ない。

II. Hg-Tl-In 三元状態圖

(主として Hg 側)

1. 緒言

文献による Hg-Tl 及び In-Tl 状態圖、それに先に得た Hg-In について Hg-Tl-In 三元の立體圖を書いてみると、Hg-Tl における Tl 8% の共晶點 (-60°) と Hg-In の In 23% の共晶點 (-37.5°) とにより三元共晶を作つてその結果 -60° 以下にまで凝固點を下げ得ることも豫想されるので、主として水銀側において前記と同様な方法で實驗を行つた。

2. 試料作成並に實驗方法

In 及び Hg はいずれも前記の實驗と同一の試料を使用し、Tl はメルクのをを用いた。Tl は非常に酸化されやすく、空氣中で直にさびて灰黒色の膜を作る。 100° 近くになると酸化は一層甚だしい。またタリウムのアマルガムを作るために、水銀を加へると熱を發生し、タリウムの酸化物が表面に浮いて來る。従つて正確な濃度を有する Tl アマルガムを作ることは困難である。アマルガムを熱分析してこれを Hg-Tl 状態圖と比較して Tl % を決定した。アマルガムを作る際の酸化を防ぐために、枝を出して先端を封じたガラス管を用ひ、Hg 及び Tl を別々に入れて中を眞空ポンプにて眞空となして封じ後此等を混合する様にした。

寒剤には液體酸素を使用し、實驗を行ふ場合には、Dewar 瓶中より二重のガラス管内を鍍銀したサイフォンを通して罐にて斷熱瓶中のエーテルにつけた金屬製試験管中に流しこみ、その量によつて冷却速度を適當に調節した。熱電對及びパイロメーターは Hg-In の場合と同一のをを用いた。

3. 實驗結果

Hg-Tl-In 合金の内、水銀側に主きを置き、大體 Fig. 2

Fig. 2 Hg-Tl-In Diagram.

の如く、22 個の点において熱分析を行つた。圖において化合物 Hg_5In , HgIn , Hg_5Tl_2 を結ぶ線 AC, BC の山に圍れた三角形 ABC 内では -55.15° の三元共晶點 (Hg. 73%, Tl 10%, In 17%) を有し、 E_2 の -60° とは無關係に異つた共晶點を示した。即ち E_1 と E_2 とは AC の山によつてわけられ E_2 の方は、この -60° の點に向つて A, C の高い所から次第に下つた曲面を呈し、途中に何ら共晶點を有せず、また三角形 ABC 内の共晶點は E_1 よ

り下つた線と AC, BC の途中より下つた線とにより三元共晶をなす。その正確なる位置については初晶溫度と、共晶溫度の差あるいは立體模型等により想像して定めた。また圖において BC 線より In, Tl の多い部分にも別に -41° の三元共晶點 (Hg 51%, Tl 8%, In 41%) が存在する。

本實驗は文部省科學研究費「稀有金屬の研究」で行つたものである。本實驗遂行に當り試料の御寄贈を仰いだ彦島製鍊所に感謝の意を表する。