論 文

Hume Rothery 型 Ag-Mg 合金の熱力學的性質* (I) 中間化合物 AgMg の熱力學的性質

可 知 祐 次**

S. Kachi; Thermodynamic Properties of Hume-Rothery Type Ag-Mg Alloy.

(I). Thermodynamic Properties of Intermediate Compound AgMg. The

thermodynamic properties of the intermediate compound AgMg were studied by the electrochemical technique using a galvanic cell AgMg | Mg⁺⁺ ion in (LiCl-KCl) | Mg. The electromotive force E of this cell, as a function of the degree of disorder α , can be well defined by the equation derived by Wagner and Schottky as follows;

$$E = E_{0.5} + \frac{RT}{Z\mathfrak{F}} \ln \left\{ \sqrt{1 + \left(\frac{4x}{2\alpha} \right)^2} - \frac{4x}{2\alpha} \right\},$$

where $E_{0.5}$ is the electromotive force of the stoichiometric compound AgMg, $4x$ the excess or deficit mol fraction relative to 1:1 composition, $\mathfrak{F}$ the Faraday constant, and Z is the valence of the conducting ions in the electrolyte. The degree of disorder α is shown to be of the magnitude of 10^{-4} at 400° to 500° , which is very small compared with the values for other intermetallic compounds. The stability of this ordered structure up to the melting point is discussed from thermodynamical standpoints.

(Received December 8, 1954)

I. 緒 言

合金の相變化の熱力學的研究は大別すると二つの範疇に分たれる。一つは變態それ自身を対象としたものであつて割合に研究が多い。もう一つは變態に關與する相の熱力學的性質の研究で、これは前者に比べてその数が少ない。例を規則格子變態を有する合金について探ると、代表的な Cu₃Au のみでも、變態自身を対象にした研究は Diens⁽¹⁾, Borelius⁽²⁾, Sykes-Jones⁽³⁾ 等枚舉に違がないほどであるが、變態に與る相の研究は Weibke⁽⁴⁾ の Cu-Au の合金の活量測定の一つを見るのみである。近時 X 線の技術が進歩して、合金の短範圍規則度の測定などが可能になるにおよんで、Weibke の Cu-Au 系に對する前記の實驗との比較検討が行われ⁽⁵⁾、改めてこの種の研究の必要性が認められた。就中 Cohen⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾ 一派の析出型 Au-Ni 合金に對す

る研究は、析出型の合金に逆の短範圍規則度が X 線的に認められる奇妙な事實を見事に説明したものであつて、合金の理論の上でも甚だ興味深い。この意味において著者は種々興味を持たれている Hume-Rothery 型合金として Ag-Mg 合金を探り上げて、電池反應を利用して合金中の Mg の活量を測定しこの系の熱力學的性質を明らかにすることにした。この報告ではその中の中間化合物 AgMg の熱力學的性質について述べる。

II. 實驗測定原理および方法

電池反應を利用し合金の熱力學的性質を調べる方法については古くから熱化學の方で用いられているが⁽⁹⁾要するに AB なる合金の電溶壓を電氣化學的に卑な成分 B に對し測定する。すなわち $AB|B_{ion}^{+Z} \text{ in solution} | B$ なる電池の起電力 E は B が AB なる合金に組成を變へない程度に微量可逆的にとけこむときの自由エネルギーの變化を與える。 ΔF でこの量を示すと

$$\Delta F = -Z \mathfrak{F} E = -RT \ln a \dots \dots \dots (1)$$

(a ; Z ; $\mathfrak{F}$ 等の記號は Table (2) を参照) の關係がある。

また AB 合金の微分モルエントロピー $\overline{\Delta S}$ と起電力 E の溫度係數 dE/dT との間に

$$\overline{\Delta S} = Z \mathfrak{F} dE/dT \dots \dots \dots (2)$$

なる關係があり同時に自由エネルギーとエントロピーを定

(9) D. Kubaschewsky, and E. L. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, (1951), New York Academic Press.

** 東北大學金屬材料研究所

* 1954年10月本會新居濱大會に發表

(1) C. J. Diens, J. Appl. Phys., **22**(1951), 1020.

(2) C. J. Borelius, Arkiv Fysik, **2**(1950), 161.

(3) C. Sykes, and F. W. Jones, Phil. Mag., **27**(1939), 742.

(4) F. Weibke, and F. U. Quad, Z. Electro. Chem., **45**(1939), 715.

(5) J. M. Cowley, J. Appl. Phys., **21**(1950), 24.

(6) L. L. Seigle, M. Cohen, and B. L. Averbach J. of Met., **4**(1952), 1320.

(7) A. P. Flinn, B. L. Averbach, and M. Cohen, Acta. Met., **2**(1953), 664.

(8) B. L. Averbach, A. P. Flinn, and M. Cohen, Acta. Met., **2**(1953), 92.

め得る。この実験の場合 A は Ag, B は Mg である。電解質としてはそれぞれ精製した LiCl+KCl 共晶混合物を用いこれに僅かな $MgCl_2$ を加えた。この電解質は高温 400°~600° においてもイオン電傳を示すのみである。試料の熔製には純 Ag(99.9%) および Mg(99.99%) を用い電極の所要寸法 (5cm×4.5mm φ) の黒鉛のつぼ中でアルゴン気流中で熔解し、かつタングステン導線と熔着せしめ以後の熱処理もそのままアルゴン 1 気圧中 500° 5 日間焼鈍した。Mg 50 atom % 以上の試料は甚だ脆い。試料の組成は Table 1 の如くである。

Table 1 Composition of alloy electrode.

No. of specimen	Mg (atom%)	No. of specimen	Mg (atom%)
1	40.02	7	49.78
2	43.17	8	51.52
3	44.5	9	54.96
4	44.22	10	59.80
5	47.00	11	62.19
6	48.97	—	—

2. 電池の構成とその可逆性

電池の構造は従来のもので大した變りはないが、電解質の精製脱水のために特に考慮を拂つた。電池を構成する反應管はテレックス製で排氣およびアルゴン導入のため側管

Fig. 1 Construction of the cell for potential measurement.

を設けてある。寸法その他は Fig. 1 に見る通りである。この反應管中にさし 1.2φ×15 cm の内管を吊し、この中に pyrex glass wool, 銀るつぼに収めた Mg 粉 1g $MgCl_2$ 0.5g, KCl~LiCl 混合物 20~30 g をこの順に充填する。Mg および合金電極を 2 本、あるいは 3 本、タングステン線をリードとしてピセインシールによつて反應管に封入し、電解質の脱水操作中は電解質と電極との接觸が行われないようにしてある。反應の加熱管は熱容量の大きな鑄鐵製のチューブに収めて、ニクロム線縦爐に挿入し、一様な加熱に注意を拂つた。電池の構成が終つたら、反應管中を 10⁻²mm 程度に排氣しつつ、100°, 5 日間加熱し、電解質の脱水を圖つた。脱水操作後 800° Ca の蒸氣中を通じて充分精製乾燥したアルゴンを 0.8 気壓程度反應管中に導入し、引續いて反應管の温度を 400° 附近まで上げてそのまま 12~16 hr 放置して、電解質と電極との平衡と充分に行わせた。この加熱の途中で内管中の電解質は熔け落ちて、未だ残つていた水分は Mg 粉と反應して

除かれ、他の浮遊不純物は pyrex glass wool で濾されて清浄な透明な電解質のみが下部に滴下して電池の起電力が働くようにしてある。

温度の測定にはよく補正した Pt-Ph-Pt 熱電對を反應管中に挿入して行つた。温度の調整は加熱のチューブの温度を度程度に調整することによつて、反應管内の温度不均一を極力少くした。起電力の測定はリーズノースラップ型のポテンシオメーターを用い、檢流計の感度は 10⁻⁷ V のものを用いた。電極と電解質との平衡を充分に到達せしめかつ電池内の温度を均一ならしめるには温度を變えるたびに最小 1 hr 放置することが必要であつた。測定は上記の操作後 15~20 min 置きに數回測定した。定常値に達してからの測定値のばらつきは温度高きとき最大 ±0.1mV, 400° 近傍では ±0.05 mV 程度の正確度を確保し得た。こゝで電池の可逆性について検討して見よう。AB|B⁺_{ion}|B なる電池で、もし A もも電解質中にイオンとして溶出すると、A イオンの溶出により、AB|A_{ion}+B_{ion}|B_{ion}|B なる一種の濃淡電池の起電力も働いてくるおそれがある。Kellog⁽¹⁰⁾ によると 2Ag+ $MgCl_2$ =Mg+2AgCl なる反應の自由エネルギー變化は ΔF=83 kcal で與えられる。

従つて電解質中で大雜把に mass action law が成立つとすれば、電解質中の Ag イオンの平衡濃度は $[Ag^+] = \sqrt{[Mg] \times e^{-50}}$ (at 500°) 程度となり $[Ag^+]$ は全く無視してよく、前記の懸念は必要ない。

III. 測定結果

測定は約 40° 置きに行い、加熱を 2 回、冷却を 1 回繰返し

Fig. 2 Electromotive force of the cell β AgMg|Mg++|Mg vs. Temperature°C.

て測定温度間隔は全體にわたつて 15~20° になるようにした。その結果を Fig. 2 に示す。圖中○(第 1 回加熱)●(第 1 回冷却)▲(第 2 回加熱)印はよく一つの線の上に乗つて電池が可逆的に働いていることを示す。起電力對温度の關係はこの圖に見る如く組成に關せずほとんど嚴密な直線關係である。一設に 1:1 の金屬間化合物 β 相は、その存在範圍が CuZn に見る如く狭いのが普通であるが、Ag-Mg 系では Fig. 3 の狀態圖に見る如くかなり廣い。これは最近

(10) H. H. Kellog, Trans. A. I. M. E., 188(1950), 862.

の X 線的な⁽¹¹⁾研究でも確められている。実験から直接導出て来るのは、 $\overline{\Delta F} = \frac{\partial(\Delta F)}{\partial n}$, $\overline{\Delta S} = \frac{\partial(\Delta S)}{\partial n}$ 等の微分量で

Fig. 3 Phase diagram of Ag-Mg alloy.

Table 2 List of symbols used in this report

Z ;	電解質中の電導イオンの價数 = 2
n ;	合金成分のモル数
ΔF ;	生成自由エネルギー $F(\text{alloy}) - \{xF_{(\text{Mg})} + (1-x)F_{(\text{Ag})}\}$
$\overline{\Delta F}$;	$= \frac{\partial(\Delta F)}{\partial n}$ Mg を標準とした合金の微分モル自由エネルギーあるいは化学ポテンシャル
ΔS ;	生成エントロピー $S(\text{alloy}) - \{xS_{(\text{Mg})} + (1-x)S_{(\text{Ag})}\}$
$\overline{\Delta S}$;	$= \frac{\partial}{\partial n} (\Delta S)$ 生成微分エントロピー
a ;	活量
x ;	合金中の Mg のモル分率
$\bar{R}$;	ファラデー恒数 = 23070 cal/V
E ;	起電力
ΔC_p ;	$C_p(\text{alloy}) - \{xC_{p(\text{Mg})} + (1-x)C_{p(\text{Ag})}\}$ 合金の餘熱比熱
$\overline{\Delta C_p}$;	$= \frac{\partial}{\partial n} (\Delta C_p)$

Fig. 4 Electromotive force vs. composition of β alloys 500°

よれば左右に幅のある 1:1 金属間化合物の構成成分の化学ポテンシャルは

$$\mu = \mu_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} RT \ln \left\{ \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta x}{2\alpha} \right)^2} - \frac{\Delta x}{2\alpha} \right\} \dots (3)$$

(11) R. L. Letner and S. S. Sidhu, J. Appl. Phys., 18(1947), 833.

で表すことが出来る。こゝに $\mu_{\frac{1}{2}}$ は stoichiometric 組成すなわち 1:1 組成の化合物中の概成分の化学ポテンシャルである。(3) 式を (1) 式を通して起電力に直すと

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \frac{RT}{Z\bar{F}} \ln \left\{ \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta x}{2\alpha} \right)^2} - \frac{\Delta x}{2\alpha} \right\} \dots (4)$$

(3)(4) 式中の Δx は Mg 50% からの組成のずれで

$$\Delta x = \frac{n_{\text{Mg}}}{n_{\text{Ag}} + n_{\text{Mg}}} - \frac{1}{2} \text{で正負の値をとる。}$$

$E_{\frac{1}{2}}$ は組成 1:1 合金の起電力である。 α はいわゆる “Fehlordnung grad”

Fig. 5 Electromotive force vs. Composition of β alloys at 400°

不規則度と呼ばれるもので、次のような意義を有する。金属間化合物は化学量論的な組成、たとえば Hume-Rothery 型合金の β 相では 1:1 組成の両側に若干の溶解度を持っているが、1:1 の化学量論的組成において

も種類の格子點に異種原子が嚴密に分れた配列をするわけではなく、Fig. 6 に示すように幾分かは A の位置すべきところへ、B が位置交換を行つて 2 組の AB 對から 2 組の AA および BB 對を生じている可能性がある。

Ag-Mg 系の β 相では X 線廻折の示す如く⁽¹²⁾ β 相は CsCl type の結晶構造であるから體心單位胞の角にあるべき Ag が、體心にあるべき Mg と位置を交換し“間違つた配列を起すわけである。この“間違つた場所にある原子”(misplaced atom) の數は化学量論的組成では、Mg および Ag についてそれぞれ等しく、 $N_{\text{Mg}}^I = N_{\text{Ag}}^I$ である。一方の成分についての misplaced atom 數 N_{Mg}^I (or N_{Ag}^I) の正しい位置を示す格子點の數 N_{Mg}^G (or N_{Ag}^G) に對する比を “Fehlorderungsgrad” とよぶ。これは丁度規則格子論における規則度を 1 から引いたものに匹敵する、また misplaced atom の濃度と見てもよい。すなわ

$$\left(\frac{N_{\text{Mg}}^I}{N_{\text{Mg}}^G} \right)_{\Delta x=0} = \left(\frac{N_{\text{Ag}}^I}{N_{\text{Ag}}^G} \right)_{\Delta x=0} \dots (5)$$

全體の組成が 1:1 に等しくない場合には、全格子點の數 $2N_G$ に對し

$$N_{\text{Mg}}^I / N_G \cdot N_{\text{Ag}}^I / N_G = \alpha^2 \dots (6)$$

なる凝化学平衡式の成立つことが統計論より導き出される。今正しい位置にある Ag および Mg の位置を交換して、一對の misplaced atom を生ずるときのポテンシャルエネルギーの變化を W とするとき

(12) C. Wagner, und W. Schottky, Z. Phys. Chem. (B), 11(1930), 163.

$$\alpha = \exp - W/2RT \dots \dots \dots (7)$$

で表わすことが出来る。そこで (2) 式が成立つものとして 400°, 500° の實驗値から 1:1 組成の兩側に一組の測定點を取り (2) 式を用いて, α を算出し, 今度はこの α と $4x$ とから逆に E を算出して實測値に重ね合せ, これを満足するような $E_{\frac{1}{2}}$ を決定した。曲線は大體實測値を満足させ, かつ異つた温度から得られた W の値もほぼ相等しい。
 $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 2 \times 10^{-4}, E_{\frac{1}{2}} = 106.50 \text{ m.V}, W = 22.84 \text{ kcal at } 400^\circ \\ \alpha = 5 \times 10^{-4}, E_{\frac{1}{2}} = 109.50 \text{ m.V}, W = 23.34 \text{ kcal at } 500^\circ \end{array} \right. \dots (8)$
 W の値は β 相の中で Ag と Mg の結合強く, β 相がほとんど完全な規則構造をとつてゐることを示す。また起電力の温度係数は組成 1:1 を境にし Mg の少ない方では負, 多い方では正の値をとる (Fig. 7 参照) 温度係数 dE/dT は (2) 式から合金の微分エントロピー $\overline{\Delta S}$ に對應するが, こゝでしばらく, 合金の理論との比較を試みる。合金のエントロピーは熱的エントロピーと, 配列エントロピーからなり

$$\overline{\Delta S} = \overline{\Delta S}_{\text{thermal}} + \overline{\Delta S}_{\text{conf}} \dots \dots \dots (9)$$

と考えられまた

$$\begin{aligned} \overline{\Delta S}_{\text{thermal}} &= \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T C_p^*/T (\text{alloy}) dT \\ &- \int C_p(\text{Mg})/T dT = \int_0^T \overline{\Delta C_p}/T dT \dots \dots \dots (10) \end{aligned}$$

であるから, 比熱に関する相加則 Neumann Kopp の法則が成立つとすれば 0, 成立たないとしてもこれに近い値で, かつ狭い濃度範囲であるから一定と見てよい。従つて濃度に對し支配的に變化する量は $\overline{\Delta S}_{\text{conf}}$ である。微分配列エントロピー $\overline{\Delta S}_{\text{conf}}$ は α の値が示す如く misplaced atom の濃度がきわめて小であるから, 合金は完全な規則配列をとつてゐるものとし 1:1 組成からずれた分は $4x$ に相對する Mg あるいは Ag は at random の配列をしてゐるとして, 簡単な配列組成から實測とは別個に勘定出来る。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{組成 1:1 より低い側では} \\ \overline{\Delta S}_{\text{conf}} = -R \left\{ \ln 2x - \frac{1}{2} \ln(-2\Delta x) \right\} \dots \dots (11) \\ \text{組成 1:1 より高い側では} \\ \overline{\Delta S}_{\text{conf}} = -\frac{R}{2} \ln(2\Delta x) \end{array} \right.$$

$$\frac{dE}{dT} = \overline{\Delta S}_{\text{conf}}/2\mathcal{F} + \text{const} \dots \dots \dots (12)$$

従つて温度係数 $\frac{dE}{dT}$ は 1:1 組成を境にして二つの枝に分れる (11 式及 12 式) から dE/dT の常數項を除いたものを $4x$ に對し計算して, 曲線を實測値に重ね合せて見ると Fig. 7 に見る通り計算値を 36.1 $\mu\text{V}/\text{Deg}$ だけ上方に平行移動することによつて左右兩枝とも實測値と適合する。従つて先の常數項は

$$\overline{\Delta S}_{\text{thermal}} = 36.1 \mu\text{V}/\text{Deg} = 1.6 \text{ cal/deg} \cdot \text{atom} \dots (13)$$

なる値を有する。この値についてはこの合金の比熱を濃度に對して測定していないので當否を檢討し得ない。

最後に (1) 式の關係から合金中の Mg の活量を求め,

組成 1:1 の合金の活量を標準 1 として圖示すると Fig. 8 の如くなる。活量はその成分の蒸氣壓とも對應し, その系

Fig. 7 Temperature coefficient of electromotive force in various alloys.

Fig. 8 Thermodynamic activity of Mg in β Ag-Mg alloys relative to that of AgMg as a standard state.

Table 3 "Fehlorderungsgrad" of various compound.

Compound	Bi ₂ Tl	AgCd	Ag ₅ Cd ₈	CuZn	AuCd	AgMg	SbCd
Temperature °C	140°	400°	400°	500°	430°	500°	265°
α	10^{-1}	5×10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	4.5×10^{-3}	5×10^{-4}	5×10^{-5}

が異常に高く, また液相においてもこの組成で異常に生成熱が高く液體において異種成分の會合があるのではないかと考えられている⁽¹⁴⁾。AgMg では液相のことはよくわからないが融點は 1:1 で一つの極大を示している。他の Hume-Rothery 型合金で融點の極大を示すのは AuCd でこの α も非常に小さい。この特徴はこの化合物中での Ag と Mg の親和力の大きいことに起因すると考えられる。

(7) 式の W の値を利用し, かつこの相を規則格子と同一

(13) A. Ölander, Z. Metalk., 29 (1937), 361.

(14) J. Chipmann and J. F. Elliot, Trans. Farad. Soc., 47 (1951), 138.

からの Mg の escaping tendency をも表すから, この圖から上記 2 量の傾向を読みとることが出来る。Mg の活量は組成 1:1 を境にし, Ag との結合の飽和とともに急激に増大する。1:1 の右邊では活量は $\sqrt{\frac{4x}{\alpha}}$ に比例し拋物線的に變化する。

IV. 結果に對する考察

III 節で示した如く β 相の不規則度 α は非常に小さい。 α を他の金屬間化合物について主とし Olander⁽¹³⁾ が同様な實驗から求めたものと比較して見る。

(Table 3)

Ag-Mg 系は Sb Cd に次いで α が小さい。SbCd ではこの組成において融點

様に見なせば, Curie 點と W の關係式⁽¹⁵⁾から $T_c=2000^\circ$ ぐらいになつて, 實際の融點よりはるか大きいことになる. 従つてこの化合物は融點まで規則構造をとつてゐるわけである.

β 相の生成エネルギーについては次報で述べることにするが組成 1:1 で鋭い極大 ($=4.7\text{kcal}$) を示してこの系の安定を示している. 活量の濃度變化は興味がある. 金屬間化合物が化學量論的組成, すなわち β 相では 1:1 を境にして機械的性質を異にすることは⁽¹⁶⁾すでに報告されているが化學的性質(たとえば酸化速度, 酸に對する溶解速度)なども不連続的に變化することが活量の濃度變化から想像される.

(15) R. H. Fowler, and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, (1939) Cambridge.

(16) W. J. Smirnow, and Kurnakow., *Z. Anorg. Chem.*, **72**(1911), 340

V. 結 語

$\text{AgMg} \mid \text{Mg}^{++}\text{in (KCl, LiCl)} \mid \text{Mg}$ なる可逆電池の起電力から中間化合物 AgMg の熱力學的性質を明かにした. この化合物は化學量論的組成 1:1 において不規則度 $\alpha=110^{-4} \times 2$, at 400° , $10^{-4} \times 5$, at 500° の値を有する. この値は他の合金に比べてきわめて小さい, これはまたこの化合物が融點の極大を有することと對應し, 融點に至るまで規則構造を有し, その間に相變化はない. この化合物中の Mg の熱力學的活量は 1:1 組成を境にし Mg の低い方から高い方へ急激に増大し, 一種の不連続を示すこのことは物理的化學的性質がこの組成を境にして不連続的に變化することを豫想させる.

終りに臨み種々御鞭撻頂いた岩瀬教授にまた分析に關し種々御骨折り頂いた池田重良氏に深謝の意を表する.