溶融銀 2 元合金の混合熱測定について*

板垣 乙未生** 矢沢 彬**

Kimio Itagaki and Akira Yazawa : Measurements of Heats of Mixing in Liquid Silver Binary Alloys. Using the adiabatic calorimeter, heats of mixing in the binary liquid alloys consisting of silver and aluminum, gallium, indium, thallium, germanium, tin, lead or bismuth were determined at 970°C.

The experimental results obtained were discussed in a similar way described in the previous report. It was observed that the data of heats of mixing have intimate relations with phase diagrams, suggesting that the atomic bonding in liquid silver alloys is similar to that of solid.

ξ function of silver alloys having secondary solid solutions in solid phase decreases markedly with increasing silver concentration, hence it is considered that interaction energy depends considerably on silver concentrations.

(Received June 24, 1968)

1. 緒 言

銀 2 元合金系の多くは固相で原子数と電子数の比が一定ないわゆる電子化合物を作り，化合物物性で興味を持たれている系である。これらの融体に関する熱力学的研究は，1 価金属と多価金属の合金系および貴金属と非金属の性質を有する元素との合金系の挙動を溶液論の立場から理解するうえで興味深く，この方面のデータの集積が期待される。

溶融銀 2 元合金系の混合熱に関するデータとしては，間接的な方法として Kleppa⁽¹⁾⁽²⁾ の溶解熱測定データから計算された値，丹羽ら⁽³⁾ の起電力測定による値があり，直接法としては河上⁽⁴⁾ による値，Wittig ら⁽⁵⁾ による銀-スズ系の値がある。いずれにしてもこの系の混合熱に関する信頼のおけるデータはきわめて少ない現状である。

II. 実験装置および方法

実験装置としては前報⁽⁶⁾ と同様に断熱型熱量計を使用した。用いた試料金属の純度はいずれも 99.99% 以上である。

さきに報告したように⁽⁷⁾ 著者らが使用した熱量計では現在のところ 900°C 以上の高温で理想的な断熱状態を保持することが困難となり，記録紙上の温度打点の軌跡が時間軸に対してかなりの勾配を示すようになる。このため図上解析の誤差が大きくなる。回路や熱量計部分の改良により

断熱制御を改善する道も残されていると思われるが，本実験ではとりあえず測定の際に内部容器などに適当な熱補償を与え，記録紙上の温度打点の軌跡が時間軸に対してできるだけ水平になるように努めた。この場合，混合熱は次式のように算出される。

$$\Delta H = \frac{h_1 \cdot t (I_A V_A - I_B V_B)}{m \cdot h_2} \quad (1)$$

h_1 : 混合による熱起電力変化， h_2 : 熱容量測定時の熱起電力変化， I_A, V_A : 熱容量測定中に定電力回路に与えられた電流および電圧 (A, V)， I_B, V_B : 熱補償として定電力回路に与えられた電流および電圧 (A, V)， m : 用いた試料金属のモル数， t : 通電時間 (sec)

予備実験として，上記方法により溶融鉛-ビスマス系混合熱を 900°C で直接測定した。結果は多少のバラツキを示してはいるが前々報⁽⁷⁾ の結果とよく一致しており，この方法の妥当性が確認された。

III. 実験結果

銀を第 1 合金元素とし，アルミニウム，ガリウム，インジウム，タリウム，ゲルマニウム，スズ，鉛，ビスマスを第 2 合金元素とした八つの溶融銀 2 元合金系の混合熱を 970°C で直接測定した。得られた実験値は前々報⁽⁷⁾ (6) 式に示した ξ 関数を使用して整理した。

1. 溶融銀 - アルミニウム系

9.7~90 at% Ag 組成にわたり 10 点の測定を行なつた結果を Fig. 1 に示す。銀希薄側では ξ 値のバラツキが見られるが， ξ は近似的に組成の 1 次関数とみなすことができ，この系は近似的に subregular solution に相当するものと思われる。 ξ は単位として Joule/g-At を用いるとき，次のように表わされる。

$$\xi = 6360 - 37900 X_{Ag}$$

$$\Delta H = 6360 X_{Ag} - 44260 X_{Ag}^2 + 37900 X_{Ag}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{Al} = 44260 X_{Ag}^2 - 75800 X_{Ag}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{Ag} = 6360 - 88500 X_{Ag} + 157960 X_{Ag}^2 - 75800 X_{Ag}^3$$

** 東北大学選鉱製錬研究所 (The Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai)

* 1968 年 4 月本会東京大会に発表

(1) O. J. Kleppa : Acta Met., **3** (1955), 255.

(2) O. J. Kleppa : J. Phys. Chem., **60** (1956), 842.

(3) 野崎，下地，丹羽：本誌，**30** (1966)，7.

(4) M. Kawakami : Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., **19** (1930)，532.

(5) F. E. Wittig and E. Gehring : Naturwiss., **47** (1960)，57.

(6) 矢沢，川島，板垣：本誌，**32** (1968)，1288.

(7) 矢沢，川島，板垣：本誌，**32** (1968)，1281.

混合熱の最大値は $X_{\text{Ag}}=0.080$ で $\Delta H_{\text{max}}=240$ Joule/g-At, 最小値は $X_{\text{Ag}}=0.698$ で $\Delta H_{\text{min}}=-4300$ Joule/g-At であ

Fig.1 Heats of mixing and ξ function in Ag(l)-Al(l)

る。この系に関する従来のデータとしては河上⁽⁴⁾の直接測定値が唯一であるが、河上のデータはバラツキが多く、信頼性は乏しいものと思われる。

2. 溶融銀 - ガリウム系

14.3~87.0 at% Ag 組成にわたり 7 点の測定を行なった結果を Fig.2 に示す。ξ は近似的に組成の 1 次関数で表われる。

Fig.2 Heats of mixing and ξ function in Ag(l)-Ga(l)

$$\xi = 7810 - 29780 X_{\text{Ag}}$$

$$\Delta H = 7810 X_{\text{Ag}} - 37590 X_{\text{Ag}}^2 + 29780 X_{\text{Ag}}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ga}} = 37590 X_{\text{Ag}}^2 - 59560 X_{\text{Ag}}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ag}} = 7810 - 75180 X_{\text{Ag}} + 126930 X_{\text{Ag}}^2 - 59560 X_{\text{Ag}}^3$$

ξ の外挿により混合熱の最大値は $X_{\text{Ag}}=0.121$ で $\Delta H_{\text{max}}=447$ Joule/g-At である。また混合熱の最小値は $X_{\text{Ag}}=0.720$ で $\Delta H_{\text{min}}=-3040$ Joule/g-At である。この系の混合熱に関するデータは全く存在しない。

3. 溶融銀 - インジウム系

10.5~90.4 at% Ag 組成にわたり 10 点の測定を行なった結果を Fig.3 に示す。

Fig.3 Heats of mixing and ξ function in Ag(l)-In(l)

$$\xi = -3400 + 3290 X_{\text{Ag}} - 83400 X_{\text{Ag}}^2 + 61010 X_{\text{Ag}}^3 - 1100 X_{\text{Ag}}^4$$

$$\Delta H = -3400 X_{\text{Ag}} + 6690 X_{\text{Ag}}^2 - 86690 X_{\text{Ag}}^3 + 144410 X_{\text{Ag}}^4 - 62110 X_{\text{Ag}}^5 + 1100 X_{\text{Ag}}^6$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{In}} = -6690 X_{\text{Ag}}^2 + 173380 X_{\text{Ag}}^3 - 433230 X_{\text{Ag}}^4 + 248440 X_{\text{Ag}}^5 - 5500 X_{\text{Ag}}^6$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ag}} = -3400 + 13380 X_{\text{Ag}} - 266760 X_{\text{Ag}}^2 + 751020 X_{\text{Ag}}^3 - 743780 X_{\text{Ag}}^4 + 255040 X_{\text{Ag}}^5 - 5500 X_{\text{Ag}}^6$$

混合熱の最小値は $X_{\text{Ag}}=0.660$ で $\Delta H_{\text{min}}=-4540$ Joule/g-At である。この系に関して丹羽ら⁽³⁾の起電力測定による混合熱データがある。丹羽らのデータは低銀組成側で本実験値と比較的よく一致しているが、高銀組成側では本実験値より 30% 低い値となつている。この系に関して Kleppa⁽²⁾は等温型熱量計を用いて溶融インジウム中への銀の溶解熱を 450°C で測定し、溶解熱としてつぎの近似式を得ている。

$$\Delta H_{\text{soln}} = 7.04 X_{\text{Ag}} - 11.72 X_{\text{Ag}}^2 \text{ (KJ/g-At)}$$

銀の溶解熱として 11.25⁽⁸⁾ KJ/g-At をとり、450°C と融点 (961°C) の間で溶解熱の温度依存性がないものと仮定すると、溶融インジウム中への過冷された銀の溶解熱、すなわち混合熱は次式で与えられ、その計算結果を Fig.3 に示した。

$$\Delta H = -4.21 X_{\text{Ag}} - 11.72 X_{\text{Ag}}^2 \text{ (KJ/g-At)}$$

計算値と本実験値との一致はあまりよくない。とくに銀組

(8) O.Kubaschewski, E.L.L.Evans and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, (1967).

成が大きくなるにつれて、相違も大きくなっている。

4. 溶融銀 - タリウム系

16.4~89.4 at% Ag 組成にわたり 8 点の測定を行なった結果を Fig. 4 に示す。ξ は近似的に組成の 1 次関数として表わされる。

Fig. 4 Heats of mixing and ξ function in Ag(l)-Tl(l)

$$\xi = 12300 - 4740 X_{\text{Ag}}$$

$$\Delta H = 12300 X_{\text{Ag}} - 17040 X_{\text{Ag}}^2 + 4740 X_{\text{Ag}}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Tl}} = 17040 X_{\text{Ag}}^2 - 9480 X_{\text{Ag}}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ag}} = 12300 - 34080 X_{\text{Ag}} + 31260 X_{\text{Ag}}^2 - 9480 X_{\text{Ag}}^3$$

混合熱の最大値は $X_{\text{Ag}} = 0.450$ で $\Delta H_{\text{max}} = 2520$ Joule/g-At である。この系に関して Kleppa⁽²⁾ による溶解熱測定があるのみである。銀-インジウム系の場合と同様にして Kleppa のデータから混合熱を算出した結果を Fig. 4 に示した。計算値は本実験の外挿値とよく一致している。

5. 溶融銀 - ゲルマニウム系

10.5~93.7 at% Ag 組成にわたり 12 点の測定を行なった結果を Fig. 5 に示す。ξ 値は $X_{\text{Ag}} = 0.718$ で組成の 1 次

Fig. 5 Heats of mixing and ξ function in Ag(l)-Ge(l)

近似関数と 3 次近似関数の二つの部分に分けて整理できる。

$X_{\text{Ag}} = 0.105 \sim 0.718$ の組成範囲では

$$\xi = 10790 - 5620 X_{\text{Ag}} + 9860 X_{\text{Ag}}^2 - 26800 X_{\text{Ag}}^3$$

$$\Delta H = 10785 X_{\text{Ag}} - 16410 X_{\text{Ag}}^2 + 15480 X_{\text{Ag}}^3 - 36660 X_{\text{Ag}}^4 + 26800 X_{\text{Ag}}^5$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ge}} = 16410 X_{\text{Ag}}^2 - 30960 X_{\text{Ag}}^3 + 109980 X_{\text{Ag}}^4 - 107200 X_{\text{Ag}}^5$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ag}} = 10790 - 32810 X_{\text{Ag}} + 62850 X_{\text{Ag}}^2 - 177600 X_{\text{Ag}}^3 + 243980 X_{\text{Ag}}^4 - 107200 X_{\text{Ag}}^5$$

$X_{\text{Ag}} = 0.718 \sim 0.937$ の組成範囲では

$$\xi = 35760 - 47110 X_{\text{Ag}}$$

$$\Delta H = 35760 X_{\text{Ag}} - 82870 X_{\text{Ag}}^2 + 47110 X_{\text{Ag}}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ge}} = 82870 X_{\text{Ag}}^2 - 94220 X_{\text{Ag}}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ag}} = 35760 - 165740 X_{\text{Ag}} + 224200 X_{\text{Ag}}^2 - 94220 X_{\text{Ag}}^3$$

混合熱の最大値は $X_{\text{Ag}} = 0.372$ で $\Delta H_{\text{max}} = 2030$ Joule/g-At, 最小値は $X_{\text{Ag}} = 0.888$ で $\Delta H_{\text{min}} = -604$ Joule/g-At である。この系に関する混合熱のデータは他に存在しない。

6. 溶融銀 - スズ系

10.6~90.8 at% Ag 組成にわたり 11 点の測定を行なった結果を Fig. 6 に示す。ξ は $X_{\text{Ag}} = 0.503$ で組成の 1 次近似関数と 2 次近似関数の二つの部分に分けられる。

Fig. 6 Heats of mixing and ξ function in Ag(l)-Sn(l)

$X_{\text{Ag}} = 0.106 \sim 0.503$ の組成範囲では

$$\xi = 2590 - 1850 X_{\text{Ag}} - 20980 X_{\text{Ag}}^2$$

$$\Delta H = 2590 X_{\text{Ag}} - 4440 X_{\text{Ag}}^2 - 19130 X_{\text{Ag}}^3 + 20980 X_{\text{Ag}}^4$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Sn}} = 4440 X_{\text{Ag}}^2 + 38260 X_{\text{Ag}}^3 - 62940 X_{\text{Ag}}^4$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ag}} = 2590 - 8880 X_{\text{Ag}} - 52950 X_{\text{Ag}}^2 + 122180 X_{\text{Ag}}^3 - 62940 X_{\text{Ag}}^4$$

$X_{\text{Ag}} = 0.503 \sim 0.908$ の組成範囲では

$$\xi = 18970 - 44990 X_{\text{Ag}}$$

$$\Delta H = 18970 X_{\text{Ag}} - 63960 X_{\text{Ag}}^2 + 44990 X_{\text{Ag}}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Sn}} = 63960 X_{\text{Ag}}^2 - 89980 X_{\text{Ag}}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ag}} = 18970 - 127920 X_{\text{Ag}} + 198930 X_{\text{Ag}}^2 - 89980 X_{\text{Ag}}^3$$

混合熱の最大値は $X_{\text{Ag}} = 0.160$ で $\Delta H_{\text{max}} = 236$ Joule/g-At, 最小値は $X_{\text{Ag}} = 0.764$ で $\Delta H_{\text{min}} = -2777$ Joule/g-At であ

る。この系の混合熱に関して Wittig ら⁽⁵⁾による等温型熱量計を用いた直接測定値がある。Wittig らの値は全組成範囲にわたり本実験値とかなりよく一致しており、本実験値との差は最大で 70 cal 程度である。他のデータとして Kleppa⁽¹⁾による溶融スズ中への銀の溶解熱測定があり、このデータから計算した混合熱の値を Fig.6 に併記する。低銀組成部分では計算値と本実験値はよく一致しているが、銀組成の増加とともに相違が大きくなっている。

7. 溶融銀 - 鉛系

10.1~90.2 at% Ag 組成にわたり 8 点の測定を行なった結果を Fig.7 に示す。ξ は $X_{Ag}=0.5$ ではほぼ左右対称の形

Fig.7 Heats of mixing and ξ function in Ag(l)-Pb(l)

をしており、quasi-chemical 近似の正規溶液に近い性質を有するものと思われる。

$$\xi = 19050 - 23380 X_{Ag} + 21440 X_{Ag}^2$$

$$\Delta H = 19050 X_{Ag} - 42430 X_{Ag}^2 + 44820 X_{Ag}^3 - 21440 X_{Ag}^4$$

$$\Delta \bar{H}_{Pb} = 42430 X_{Ag}^2 - 89640 X_{Ag}^3 + 64320 X_{Ag}^4$$

$$\Delta \bar{H}_{Ag} = 19050 - 84860 X_{Ag} + 175890 X_{Ag}^2 - 175400 X_{Ag}^3 + 64320 X_{Ag}^4$$

混合熱の最大値は $X_{Ag}=0.470$ で $\Delta H_{max}=3188$ Joule/g-At である。

この系に関して幸塚ら⁽⁹⁾の直接測定値があり、本実験値とかなりよく一致してその差は最大で 100 cal 程度である。

8. 溶融銀 - ビスマス系

8.6~83.9 at% Ag 組成にわたり 8 点の測定を行なった結果を Fig.8 に示す。

$$\xi = 15660 - 31440 X_{Ag} + 19910 X_{Ag}^2$$

$$\Delta H = 15660 X_{Ag} - 47100 X_{Ag}^2 + 51350 X_{Ag}^3 - 19910 X_{Ag}^4$$

$$\Delta \bar{H}_{Bi} = 47100 X_{Ag}^2 - 102700 X_{Ag}^3 + 59730 X_{Ag}^4$$

$$\Delta \bar{H}_{Ag} = 15660 - 94200 X_{Ag} + 201150 X_{Ag}^2 - 182340 X_{Ag}^3 + 59730 X_{Ag}^4$$

混合熱の最大値は $X_{Ag}=0.267$ で $\Delta H_{max}=1700$ Joule/g-

At である。この系に関して Kleppa が溶解熱測定を行なっており、このデータから計算した混合熱の値を Fig.8 に併

Fig.8 Heats of mixing and ξ function in Ag(l)-Bi(l)

記する。計算値は本実験値と非常によく一致している。他に河上⁽⁴⁾による直接測定があるが、本実験値より約 2 倍大きな値となつている。

IV. 考 察

1. 混合熱と周期律の関係について

Fig.9 に銀の同類列を示す。図は周期律表の第 3 族から

Fig.9 Heats of mixing and ξ function in liquid silver binary alloys

第 5 族、第 3 周期から第 6 周期に相当する 12 ケのマスに区分され、各マスの左下すみに第 2 合金元素の元素名を記した。マスの縦軸は混合熱および ξ 値を、横軸は銀のモル分率を示す。なお溶融銀 - アンチモン系に関しては、丹羽ら⁽¹⁰⁾の起電力測定によるデータを借用した。

Wittig は多数の元素の同類列の挙動からいくつかの経験則を導いており、著者らは前報⁽⁶⁾でアンチモンの同類列

(10) T. Nozaki, M. Shimoji and K. Niwa: Z. Elektrochem., 70 (1966), 207.

(9) 幸塚, 大石, 森山: 本誌, 32 (1968), 136.

も Wittig の経験則に一致することを示した。

Fig.9 で明らかなように銀の同類列に対してもいくつかの規則性が見られる。まず銀と第3族に属するアルミニウム、インジウム、タリウムの合金系の挙動をみると、経験則 (2) ⁽⁶⁾ に対応して銀と同じ第5周期のインジウム系で δ は最小になり、第6周期のタリウム系、第4周期のガリウム系の δ はインジウム系よりも全体として正方向にずれている。経験則 (2) にしたがえば、アルミニウム系の δ はガリウム系の δ よりも大きな値を示すはずであるが、本実験では逆の傾向を示し、例外的な挙動を呈している。第4族のゲルマニウム系、スズ系、鉛系および第5族のアンチモン系、ビスマス系では経験則 (2) に対応して銀と同一周期のスズ系、アンチモン系で δ は最小値を示し、第2合金元素が第4周期あるいは第6周期にうつると δ は正方向にずれている。

第2合金元素を同一周期内で変化させた場合、第5周期では、インジウム系、スズ系、アンチモン系と族数が増加する順に δ は正方向にずれている。第6周期ではタリウム系、鉛系と δ は正方向にずれているが、第5族のビスマス系の δ は第4族の鉛系の δ より小さな値となつている。シリコン系、リン系、ヒ素系のデータは存在しないが、考察2.で述べる混合熱と状態図の関連性から、第3周期では、アルミニウム系、シリコン系、リン系の順に、また第4周期ではガリウム系、ゲルマニウム系、ヒ素系の順に δ は正方向にずれるものと推察される。経験則 (3) ⁽⁶⁾ に対応して、銀合金系の δ は第2合金元素が第7族に属する場合に最小値を示すものと思われ、 δ は各周期において第4族あるいは第5族で最大値を示し、族数がそれ以上になると負の方向にずれることが予想される。

Table 1 に価電子数 V , size factor S , 電気陰性度の差の

Table 1 Physical properties of alloying elements

$V=3$ $S=0.001$ $E=0.548$ Al	$V=4$ $S=0.186$ $E=0.010$ Si	$V=5$ $S=0.248$ $E=0.040$ P
$V=3$ $S=0.154$ $E=0.250$ Ga	$V=4$ $S=0.152$ $E=0.040$ Ge	$V=5$ $S=0.131$ $E=0.010$ As
$V=3$ $S=0.125$ $E=0.250$ In	$V=4$ $S=0.027$ $E=0.040$ Sn	$V=5$ $S=0.006$ $E=0.010$ Sb
$V=3$ $S=0.180$ $E=0.360$ Tl	$V=4$ $S=0.212$ $E=0.160$ Pb	$V=5$ $S=0.073$ $E=0.010$ Bi

V : number of valence electrons

$S = |r_{Ag} - r_B| / r_{Ag}$ (r_{Ag} , r_B : atomic radii)

$E = (x_{Ag} - x_B)^2$ (x_{Ag} , x_B : electronegativity)

2乗 E と周期律の関係を示す。電気陰性度は Gordy のテーブル ⁽¹¹⁾ から、原子半径は Barret の値 ⁽¹²⁾ を用いた。これ

らの定数と混合熱との関係については前報 ⁽⁶⁾ で述べた。

上述したように混合熱は周期律と密接な関係があり、このことからこれらの物理化学定数と周期律との関連性が予測される。まず同一周期内で第2合金元素を変化させた場合、 S の挙動は一様でないが、 E は族数の増加とともに減少する傾向がみられる。同一族内で第2合金元素を変化させた場合には、 S は銀と同じ第5周期で最小値を示し、周期数の変化とともに増大するが、アルミニウム系が例外的な挙動を示している。この場合、 E の挙動は一様でない。これらの関係はさきに述べた混合熱と周期律の関係と定性的にはよく対応している。

2. 混合熱と状態図の関連性について

Fig.10 に銀2元合金系の状態図を周期律表に順じて示

Fig.10 Phase diagrams of silver binary alloys

す。図は Hansen ⁽¹³⁾ のものを使用した。図からつぎのような関係が見出される。

第6周期ではすべて単純共晶型合金を形成し、第5周期では γ , r , ϵ などの第2次固溶体を形成している。これらの第2次固溶体の組成は Hume-Rothery の指摘した電子化合物で、電子数と原子数の比が 21:13 ないしは 7:4 をほぼ満足している。第4周期ではガリウム系だけが複雑な第2次固溶体を形成し、ゲルマニウム系は単純共晶型合金を

(11) W. Gordy: Phys. Rev., **69** (1946), 604.

(12) C. S. Barret: *Structure of Metals*, McGraw-Hill Book Company, Inc., (1952).

(13) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company, Inc., (1958).

示す。ヒ素系は共晶型であるが ϵ 相が存在している。第 3 周期ではアルミニウム系が複雑な第 2 次固溶体を形成するが、シリコン系は単純共晶型を、リン系は二液相を形成する。

Fig. 9 の混合熱と周期律の関係と上記の関係から、銀 2 元合金系の混合熱と状態図についてつぎのような関連性が見出される。

(1) 第 2 次固溶体を形成しない共晶型合金では混合熱は全域にわたり正の値を示す。ただしゲルマニウム系は例外である。

(2) 第 2 次固溶体を作るような系では混合熱は正および負の値を示す。ただしインジウム系は全域にわたり負の値を示す。

(3) 第 4 周期、第 5 周期では第 2 次固溶体の組成が族数の増加とともに高銀組成側に移るが、それに対応して混合熱が最小値を示す組成も高銀組成側に移る。また混合熱が最小値を示す組成は第 2 次固溶体の組成につぎのように対応している。アルミニウム系では $X_{Ag}=0.698$ で δ 相に、ガリウム系は $X_{Ag}=0.720$ で δ 相に、インジウム系は $X_{Ag}=0.660$ で γ 相あるいは δ 相に、銀 - スズ系は $X_{Ag}=0.764$ で ϵ 相に、銀 - アンチモン系は $X_{Ag}=0.800$ で ϵ 相にそれぞれ対応している。

ゲルマニウム系の混合熱は $X_{Ag}=0.888$ で最小値を示す。さきの混合熱と周期律の関係および上述した関係より、この系に関して $X_{Ag}=0.888$ あたりに中間相が存在するものと思われ、この系の状態図の妥当性について今後検討が必要なものと考えられる。

状態図の挙動は物理化学的には原子間相互作用エネルギーに依存する。銀合金系の場合には固相と溶融相における合金元素の結合様式がかなり類似しているため、上記のような混合熱と固体状態図の関連性が生ずるものと考えられる。

混合熱と周期律および状態図の関連性から、銀 - シリコン系、銀 - リン系および銀 - ヒ素系の混合熱についてつぎのように推察される。

(1) 銀 - シリコン系の混合熱は正で、銀 - ゲルマニウム系の混合熱より大きい、銀 - リン系より小さい。

(2) 銀 - ヒ素系の混合熱は、銀 - アンチモン系より大きく、かつ銀 - ゲルマニウム系よりいくらか大きな値を示す。この系の混合熱は正および負の値を示すが、負の絶対値は非常に小さい。

3. ξ の形について

前々報⁽⁷⁾で述べたように、 ξ は無秩序溶液を仮定した場合、 $Z\omega$ を AB 結合一つあたりに割りふつた量に比例する。ここで Z は配位数、 ω は相互作用エネルギーを表わす。非無秩序溶液の場合にも ξ は AB 結合一つあたりに割りふつた $Z\omega$ に近似的に比例する量とみなせる。

Fig. 9 で明らかなように、第 6 周期のタリウム系、鉛系、ビスマス系を除いて、 ξ は組成に対して大きな変化を示し

ている。アルミニウム系、ガリウム系、ゲルマニウム系、スズ系、アンチモン系の ξ はいずれも銀組成の増加とともに正から負へ単調に減少しており、インジウム系の ξ も傾向としてこれらの系と類似した挙動を示している。このような挙動は、換言すると $Z\omega$ が銀組成の増加とともに負に減少することを意味している。一般に配位数は組成とともに変化するといわれており⁽¹⁴⁾、この場合、配位数と相互作用エネルギーの組成に対する変化の割合は判然としないが、 ξ が正から負に変化していることから、相互作用エネルギーが組成に対してかなり大きな変化を示すものと思われる。低銀組成側では同種原子間のポテンシャルエネルギーが異種原子間のポテンシャルエネルギーより大きく、銀組成の増加とともに異種原子間のポテンシャルエネルギーが増加していくものと考えられる。異種原子間ポテンシャルエネルギーの組成依存性についての詳細は今後の検討を待たねばならないが、おそらく有効電子密度の影響がかなり大きいものと考えられる。

Fig. 9 において ξ 関数の縦軸との切片はそれぞれ A, B 両元素の無限希薄溶液における部分モル混合熱 α_A, α_B に相当している。下地⁽¹⁵⁾は 1 価金属と多価金属との合金の α_A, α_B の関係について、一般に次式が成立することを推定している。

$$\alpha_B < \alpha_A \quad \text{ただし} \quad v_A < v_B \quad (2)$$

銀系の場合にもこの関係は満足されており、1 価金属の銀の α_{Ag} は多価金属の α_B より大きな値を示している。また下地らはセルモデルを使用して、 α_A, α_B と v_A, v_B の間の関係式として前報⁽⁶⁾(4)式を導いている。溶融銀-インジウム系にこの式を適用すると理論値は 0.693、実験値は 0.139 となり、理論値と実験値の一致はよくない。この相違は銀とインジウムの原子半径の差が大きいことに起因するものと思われる。

4. 状態図からの部分モル混合熱の計算結果

Fig. 11 のような状態図を考えた場合、 x 組成の部分モ

Fig. 11 Phase diagram of A-B binary alloy

(14) R. A. Oriani and C. B. Alcock : Trans. AIME, **224** (1962), 1106.

(15) M. Shimoji : J. Phys. Soc. Japan, **14** (1959), 1533.

ル混合熱 $\Delta \bar{H}_A$ と y 組成の部分モル溶解熱 $\Delta \bar{H}_A'$ の間には次式の関係が導かれる。

$$\Delta \bar{H}_A' = RT \ln \frac{x}{y} + \frac{Q_A}{T_A} (T_A - T) + \Delta \bar{H}_A \quad (3)$$

ここで T_A は元素 A の融点 ($^{\circ}\text{K}$)、 Q_A は元素 A の溶融熱を表す。合金元素 A が合金元素 B を固溶しないものとする、 $\Delta \bar{H}_A' = 0$, $y = 1$ より

$$\Delta \bar{H}_A = -RT \ln x - Q_A \frac{T_A - T}{T_A} \quad (4)$$

銀-鉛系、銀-ビスマス系では銀固溶体の領域は非常に小さく (最大 2.7 at% Ag), 近似的に (4) 式から銀の部分モル混合熱が計算できる。計算には状態図は Hansen⁽¹³⁾ のものを、溶融熱は Kubaschewski らの値⁽⁸⁾ を使用した。銀-鉛系

Fig. 12 Partial molar heats of mixing, $\Delta \bar{H}_{Ag}$ in Ag(l)-Pb(l)

Fig. 13 Partial molar heats of mixing, $\Delta \bar{H}_{Ag}$ in Ag(l)-Bi(l)

の計算結果を Fig. 12 に、銀-ビスマス系の計算結果を Fig. 13 に実線で示した。本実験から得られた値と比較するため、混合熱に温度依存性がないものとして種々の温度で得られた値を銀組成上に一括して示した。両系とも計算値と実験値の傾向はよく類似しており、その差も低銀組成側を除いて 1 kcal 程度である。この差は主として混合熱の温度依存性を無視したことに起因するものと思われる。

V. 結 言

溶融銀 2 元合金系の混合熱を 970°C で直接測定して、つぎの結果を得た。

(1) 混合熱と周期律の間にはいくつかの規則性が認められる。

(2) 合金元素の電気陰性度の差および原子半径の差は周期律表上ある規則性を有しており、この規則性は上記の混合熱と周期律の規則性と定性的に対応している。

(3) 混合熱の挙動は銀 2 元系状態図といくつかの関連性を有している。固体状態で γ , ϵ などの電子化合物を形成する系の混合熱は、これらの電子化合物組成付近で最小値を示す。また、単純共晶型合金を示す系はすべて正の混合熱を示すことが予測される。

(4) 第 6 周期のタリウム系、鉛系、ビスマス系を除いたすべての系で、混合熱は組成に対して複雑な挙動を示す。これらの系の $\Delta \bar{H}$ は組成に対して大きな変化を示し、銀組成の増加とともに負へ単調に減少している。この現象は主として相互作用エネルギーの組成依存性によるものと考えられる。エントロピ、比熱などの熱力学的諸量、密度などの物性値とかねあわせて、この現象はかなり定量的に明らかにされるものと思われ、この方面のデータの蓄積が期待される。

(5) 鉛系、ビスマス系の銀の部分モル混合熱を状態図から計算した。計算値と実測値の傾向はよく類似しており、その差も低銀組成側を除いて最大 1 kcal 程度である。