銅合金液体の混合熱について

竹内 榮* 植村 治** 池田 晋*

Sakae Takeuchi, Osamu Uemura and Susumu Ikeda: On the Heat of Mixing of Liquid Copper Alloys. The heats of mixing of liquid copper alloys were measured from temperature changes of liquid alloys on mixing.

In the liquid Cu-Bi alloy, a heat absorption which depends parabolically upon composition was observed. On the other hand, heat of mixing curves with a deep valley of heat evolution in the range of 80% to 75% Cu were obtained for the liquid Cu-Sb, Cu-Ge, Cu-Sn and Cu-In alloys.

It is supposed that Cu and Bi atoms are randomly mixed in the Cu-Bi alloy, but in the other alloys such as Cu-Sn and Cu-In, all the constituent atoms cannot always be randomly distributed.

It may be expected from the above results and other physical properties that in these liquid alloys some atoms are randomly distributed, but others form clusters of small groups of atoms. These clusters appears to be molecules of the type $A_m B$ bound by a sort of covalent bond and have a flexible structure different from a rigid molecule. They have been named as pseudo-molecules. The heat evolved on mixing may be mainly due to the formation of the pseudo-molecules.

Under the above assumption, the partition function of an assembly consisting of the pseudo-molecules and free atoms and then the free energy of such an assembly were calculated. From the condition of the minimum free energy, the distribution of the pseudo-molecules n_R was also determined as a function of alloy composition. In the case of the liquid Cu-Sn and Cu-In alloys the values for the heat of mixing calculated from the above n_R function are in good agreement with the observed values. Considering the large difference between atomic volumes of Cu and Bi, the heat of mixing of the liquid Cu-Bi alloy was estimated. The calculated results give a parabolic curve with a maximum at 40% Bi, which is in good agreement with the experiment.

(Received January 29, 1973)

I. 緒 言

一般に金属を熔融すると結晶を構成している規則正しい配列分布をもった原子は全くの無秩序な分布になってしまうと考えられているが、これは必ずしも正しくはない。固体状態で対称性の高い面心立方、体心立方或いは六方晶の格子構造をもっている Na, Cu, Zn, Al, Pb, Fe, Ni 等の如き金属では確かにその熔融状態では X 線或いは中性子線の散乱強度から測定される構造因子 $a(k)$ は無秩序配列をしている剛体球の集合体の構造因子と非常によく類似し、従ってこれらの金属の熔融状態では無秩序な原子分布を取ると考えることが出来る。しかし固体状態で対称性の少ない複雑な結晶構造をもつ Hg, Sn, Bi, Sb 等の金属では熔融してもその融点より著しく高温とならざる限り無秩序分布の場合とは少しく異った構造因子を示し、すべての原子は必ずしも無秩序分布をしているとは考えられない。これを量的に明かにするには構造因子の温度変化と共に他の物性の温度変化特に内部エネルギーの温度変化を知ることが必要である。

合金の場合においても全率固溶体或いは単純共晶を示す合金系では熔融すると無秩序な原子分布を取ると考えられるが、固体状態で複雑な結晶構造の化合物相を含む合金では熔融しても全原子は必ずしも無秩序分布を取るのではなくその一部は無秩序分布とは異った原子分布を取ることが予想される。著者等は単純共晶をもつ Cu-Bi 系、電子化合物相を含む Cu-In, Cu-Sn, Cu-Ge, Cu-Sb 系等についてその構造を明かにするため中性子線散乱強度、帯磁率、電気抵抗等の測定を行い更にそれらのエネルギー状態を直接知るため混合熱の測定を行った。本報告では混合熱についての測定結果を述べると共に他の物性の測定結果を考慮に入れて混合熱の立場から合金液体の構造を検討しようとするものである。

II. 混合熱の測定法と測定結果

同一温度に保たれた 2 種の熔融純金属 A および B を混合する時に生ずる温度変化の測定から発熱量或いは吸熱量を求め混合熱を知ろうとするもので Fig. 1 にそのカロリメーターの主要部を示す。カロリメーターの中心部は図に示す如く径 13 mm の円筒型の二つの室をもつ黒鉛製のコンテナで、その一室には純金属 A、他室には純金属 B を入れた石英製の脚をもった径 10 mm、長さ 17 mm の石英坩堝が夫々装入されている。この坩堝の上部には純金属 A を入れた 2 個の黒鉛坩堝が用意され、それらの坩堝の底部は熔融金属 A を滴下することが出来るように廻転によって開口

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学金属材料研究所、現在：山形大学理学部 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai. Present address: Faculty of Science, Yamagata University, Yamagata)

Fig.1 Main part of the calorimeter

出来る黒鉛板で作られている。滴下した金属Aはその下部の予め夫々AおよびB金属を入れてある二つの石英坩堝に落ち込み混合する。カロリメーターはあらかじめ真空に引いた後1気圧のアルゴンを満たしておく。混合前にはこれらの上部坩堝および下部坩堝は同一温度に保たれている。混合によって生じた石英坩堝内の熔融合金(A+B)の温度変化は図で見る如く石英坩堝の底部に装着されたアロメル・クロメル熱電対(径0.2 mm)に生ずる電圧を精密電圧計によって測定する。混合の際に生じた温度上昇(或いは降下)は主として坩堝の脚を通して放熱し時間と共に指数函数的に減少していく。この冷却曲線を測定し曲線の外挿から混合時における温度上昇(降下量)を求め混合熱を算出する。Fig.2は混合時の温度上昇と冷却曲線を示したものである。

この方法によって得られた混合熱を Kleppa⁽¹⁾, Wittig⁽²⁾等によって精度よく測定されている In-Sn, In-Bi, Bi-Pb 系熔融合金の混合熱と比較すると非常によく一致し、本装置による測定誤差は4%以内であった。

Fig.2 Determination of temperature changes on mixing by extrapolation of the cooling curve

Fig.3 Heat of mixing plotted against Bi concentration in liquid Cu-Bi alloys at 1090°C

次に本装置によって測定された熔融銅合金の混合熱の組成依存性を Fig.3 から Fig.7 に示す。

まず Fig.3 で見るように Cu-Bi 系では混合に際して吸熱変化を生じ拋物線型の組成依存性を示している。吸熱変化であるから混合に際して化合物の如きものを生ずることはあり得ない。後報で述べるように Cu-Bi 熔融合金の帯磁率は純 Cu および純 Bi の帯磁率の値を結ぶ直線に近い組成依存性を示し、 Cu^{+1} イオンと Bi^{+3} イオンとがその価電子の作る電子ガスの中で無秩序に分布していると仮定して計算した帯磁率-組成曲線とよく一致するのである。従って Cu-Bi 系の熔融合金では Cu 原子と Bi 原子は無秩序分布をしていると考えてよい。これに対し Fig.4 ~ Fig.7 の Cu-In, Cu-Sn, Cu-Ge, Cu-Sb 系合金ではいずれもかなり大きい発熱変化を生じ、その組成依存性は 20~25% 附近にかなり鋭い発熱のピークをもち拋物線型からは遠くずれている。従ってこれらの合金系では Cu-Bi 合金の場合とは異って混合した原子のすべてが無秩序に分布しているとは考えられない。即ち混合原子のうちのある部分は全く無秩序に分布するがある部分はいくつかの異種原子が会合し一種の共有結合によって結合された原子の小集団即ちクラスターを形成し、これらのクラスターの組成は上述の発熱のピークの組成に近いものであることを暗示している。このような結合のクラスターが形成すると大きな反磁性を示すはずであり、これらの熔融合金系について帯磁率の測定を行ったが、後報で示す様に上述の混合熱の発熱のピークに相当する組成で大きな反磁性のピークを示すことが認められた。さて、このようなクラスターが形成されればその大きさが一つの問題であろう。所でここで問題としているクラスターを構成している原子は常にその周囲に無秩序に分布している自由な原子との間で互いに作用を及ぼし合っており、且つ 1000°C に近い高温であるためクラ

(1) O.J.Kleppa: J. Phys. Chem., **59**(1955), 175, 354.

(2) F.E.Wittig and E.Müller: Zeits. Phys. Chem. Neue Folge., Bd **21** (1959), S.47~48.

Fig. 4 Heat of mixing plotted against In concentration in liquid Cu-In alloys at 1090°C

Fig. 5 Heat of mixing plotted against composition in liquid Cu-Sn alloys at 1090°C

Fig. 6 Heat of mixing of liquid Cu-Ge alloys observed at 1090°C

スターは自由原子に解離したりまたクラスターが形成されたりして居り、それらの間で統計的な解離平衡の状態が成立していると考えられるからこのようなクラスターの寿命は従ってクラスターを構成し結合にあずかっている原子の寿命は決して長いものではなく、またクラスターの数も温

Fig. 7 Heat of mixing of liquid Cu-Sb alloys observed at 1090°C

度上昇と共に減少して行くであろうと考えられる。実際混合熱のピークの組成附近の組成の合金液体の電気抵抗は高温になる程減少し負の温度係数を示し、また帯磁率曲線における反磁性のピークの大きさも高温になる程減少するのである。このような状態を考えるとクラスターの大きさは決して大きいものではなくむしろ数個の原子群から成立っている分子状のものであり、例えば Cu-In 合金では Cu_3In 、Cu-Sn 合金では Cu_4Sn の如き組成の原子の会合体であろうと考えられる。しかし Fig. 4 から Fig. 7 までの混合熱曲線における発熱のピークの大きさが数キロ Joule/mol 程度であるから上述のような分子の結合に寄与する電子数は完全な共有結合に必要な飽和電子数よりかなり少ないであろう。従ってこのような分子は一定の構造をもった分子とは異なり分子内の異種原子間の距離(例えば Cu-In 間距離、Cu-Sn 間距離)はほとんど一定であるが結合角はある程度まで変動し得る柔軟な構造をもったものであろうと考えられる。我々はこのような分子を準分子 pseudo molecule と名付けよう。熔融 Cu と熔融 In, Sn, Ge 或いは Sb 等を混合する際に生ずる発熱は主としてこのような準分子(pseudo molecule)の生成によるものであろう。そこでこのような立場に立って熔融合金の自由エネルギーを求め準分子数の組成依存性を計算し混合熱を理論的に算出し実験結果と比較することにする。

III. 合金液体の自由エネルギーと準分子の分布

今温度 T において N_A 個の A 原子からなる液体 A と N_B

個の B 原子からなる液体 B を混合させると、これらの A, B 原子のうちのいくつかの原子は互いに会合して 1 個の B 原子と m 個の A 原子からなる $A_m B$ の組成のグループを作る。この場合会合原子のグループは 1 個の B 原子に対して m 個の A 原子が B 原子の作用半径内に来てある種の結合状態にあるが、結合にあずかる局在電子数は完全な共有結合型の $2m$ よりは著しく少ないことが予想されるため、一定の原子配置構造の分子とは異って、 m 個の A 原子は一定の配置を取るのではなくて B 原子の周りにいろいろの配置を取り得る flexible な構造を取るのである。今ある B 原子を取った時それに隣接し得る原子数を Z とすれば、第 1 の A 原子がこの B 原子の作用半径内の $Z_1 (=Z)$ 個の位置のどれかを占めた時第 2 の A 原子が占め得る位置を $Z_2 (< Z_1)$ …第 m 番目の A 原子が占め得る位置を Z_m とすると、 m 個の A 原子が 1 個の B 原子に隣接して結合する方法の数は $\rho = Z_1 Z_2 \cdots Z_m$ 通り存在することになるわけである。このような会合原子のグループが n_R 個生成されるとすれば、残りの n_A 個の A 原子、 n_B 個の B 原子は会合原子のグループ即ち準分子が占めた残りの体積を無秩序に占めることになる。勿論 B 原子に隣接する Z 個の位置のうち m 個が会合 A 原子によって占められているとすれば、残りの位置は A 或いは B 原子が無秩序に占めることが出来る。このような観点から体積 V の中で N_A, N_B 個の A, B 原子を混合させ n_R 個の会合原子のグループ即ち準分子を生成し n_A, n_B 個の自由な原子 A, B を無秩序に分布配置せしめる方法の数は、前⁽³⁾に示した如く、

$$g(n_A, n_B, n_R) = \frac{(n_A + n_B)!}{n_A! n_B!} \frac{1}{n_R!} \prod_{l=1}^{n_R} \left(\frac{\rho}{\sigma} \right) N \left\{ 1 - \frac{(l-1)(m+1)}{N} \right\}^{m+1} \\ = \left(\frac{\rho}{\sigma} \right)^{n_R} \frac{(n_A + n_B)!}{n_A! n_B!} \frac{N^{n_R}}{n_R!} \left(\frac{m+1}{N} \right)^{(m+1)n_R} \left\{ \frac{\left(\frac{N}{m+1} \right)!}{\left(\frac{N}{m+1} - n_R \right)!} \right\}^{m+1} \quad (1)$$

で与えられ、 n_R, n_A, n_B の間には

$$\left. \begin{aligned} N_A &= n_A + m n_R \\ N_B &= n_B + n_R \\ N_A + N_B &= N \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

の関係がある。また (1) 式中の σ は準分子の対称数である。

一方この合金液体のポテンシャル・エネルギーは n_R 個の準分子の結合エネルギー、準分子と n_A および n_B 個の自由な原子との間の相互作用のエネルギー、および自由な原子相互の間のポテンシャル・エネルギーの和で与えられ、従って混合熱は合金液体のこのような内部エネルギーと純金属 A および B のそれとの差で与えられる。

ここで $m+1$ 個の原子から構成されているある一つの準分子を考えて見ると、これらの各原子には、これに接触し得る原子数は平均して Z 個存在するが、その中幾つかの原

子は同一の分子に属しているはずであるから、各準分子において同一の分子に属しない他の原子と接触し得る有効な原子数を $Z \cdot q$ としよう。ここで q と $m+1$ との間には次の関係がある。

$$\frac{1}{2} Z(m+1-q) = m \quad (3)$$

しかして $Z \cdot q$ 個の原子のうち $Z q u$ は分子内の A 原子と $Z q v$ は B 原子と接触し得る有効原子数とすれば

$$u + v = 1 \quad (4)$$

ここで

$$N' = n_A + n_B + q n_R \quad (5)$$

とおくと、互いに接触する原子対の総数は

$$Q = \frac{1}{2} Z N' \quad (6)$$

で与えられるから、 n_R 個の準分子を Z 個の接触有効原子数をもつことが出来る $q n_R$ 個の原子の如く考えれば $N_A + N_B = N$ 個の全原子数の代りに Z 個の接触有効原子数をもつ N' 個の原子が存在すると考えてもよい。そこで接触原子対の相互作用のエネルギーを φ で表わすこととし、且つ分子を構成している A および B 原子を A' および B' で表わし自由原子の A および B と区別すると、自由原子 A と準分子に属する A 原子との対即ち AA' 対の相互作用のエネルギーは

$$n_A Z \frac{q u n_R}{N'} \varphi_{AA'} = \frac{n_A n_R}{N'} q u \chi_{AA'}$$

同様に AB' 対のポテンシャルエネルギーは

$$n_A Z \frac{q v n_R}{N'} \varphi_{AB'} = \frac{n_A n_R}{N'} q v \chi_{AB'}$$

の如く書けば、しかして準分子の結合のエネルギーを w_R^0 で表わすと混合によるエネルギー変化は

$$\Delta E = E - E_0 \\ = n_R w_R^0 + \frac{n_A n_R}{N'} (q u \chi_{AA'} + q v \chi_{AB'}) + \frac{n_B n_R}{N'} (q u \chi_{BA'} \\ + q v \chi_{BB'}) + \frac{n_R^2}{N'} \left(\frac{1}{2} q^2 u^2 \chi_{A'A'} + \frac{1}{2} q^2 v^2 \chi_{B'B'} + q^2 u v \chi_{A'B'} \right) \\ + \frac{1}{2} \frac{n_A^2}{N'} \chi_{AA} + \frac{1}{2} \frac{n_B^2}{N'} \chi_{BB} + \frac{n_A n_B}{N'} \chi_{AB} - \frac{1}{2} N_A \chi_{AA}^0 \\ - \frac{1}{2} N_B \chi_{BB}^0$$

上式の第 4 項で、 $u, v < 1$ であり、また準分子間の相互作用は他の相互作用に比べて小さいと考えられるから第 4 項は他の項に比べ無視することが出来よう。また χ_{AA}, χ_{BB} は A および B 純金属の AA 対および BB 対のポテンシャルエネルギー χ_{AA}^0 および χ_{BB}^0 と夫々ほとんど等しいと仮定することが出来る。そこで

$$\left. \begin{aligned} w_R &= w_R^0 - \frac{1}{2} (m \chi_{AA} + \chi_{BB}) \\ w_{AB} &= \chi_{AB} - \frac{1}{2} (\chi_{AA} + \chi_{BB}) \\ w_{AR} &= q \left[(u \chi_{AA'} + v \chi_{AB'}) - \frac{1}{2} \chi_{AA} \right] \\ w_{BR} &= q \left[(u \chi_{BA'} + v \chi_{BB'}) - \frac{1}{2} \chi_{BB} \right] \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

(3) S. Takeuchi, O. Uemura and S. Ikeda: *Proc. 2nd International Conf. on the Properties of Liquid Metals*, (1973), 489.

とおくと、混合熱 ΔE は次のように書くことが出来る。

$$\Delta E = n_R w_R + \frac{n_A n_B}{N'} w_{AB} + \frac{n_A n_R}{N'} w_{AR} + \frac{n_B n_R}{N'} w_{BR} \quad (8)$$

(1) と (8) 式を用いて合金液体の自由エネルギーは混合前の状態を標準にとると

$$\begin{aligned} F_c &= -kT \log g(n_A, n_B, n_R) \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \\ &= n_R w_R + \frac{n_A n_B}{N'} w_{AB} + \frac{n_A n_R}{N'} w_{AR} + \frac{n_B n_R}{N'} w_{BR} \\ &\quad + kT \left[n_R \left(m - \log \frac{\rho}{\sigma} \right) + n_R \log \frac{n_R}{N} \right. \\ &\quad \left. + n_A \log \frac{n_A}{N} + n_B \log \frac{n_B}{N} \right] \quad (9) \end{aligned}$$

与えられた温度 T における n_R の最も確らしい値は n_R , n_A , n_B について自由エネルギーが極小となるという条件 $\partial F_c = 0$ から求めることが出来る。これを実行すると、準分子と自由な原子との間の解離平衡に関する次の関係式が得られる。

$$m \frac{\partial F_c}{\partial n_A} + \frac{\partial F_c}{\partial n_B} = \frac{\partial F_c}{\partial n_R} \quad (10)$$

そこで (10) と (9) 式から次の関係が得られる。

$$\begin{aligned} kT \left[\log \frac{\rho}{\sigma} - \log \frac{n_R}{N} + m \log \frac{N_A - m n_R}{N} + \log \frac{N_B - n_R}{N} \right] \\ = \left(1 - \frac{N}{N'} \right) w_R + \frac{N}{N'} \left[\frac{1}{n_R} \left(\Delta E - \frac{N_A n_B}{N} w_{AB} \right) \right. \\ \left. - \frac{n_R}{N} (w_{BR} - m w_{AB} + m w_{AR}) \right] \quad (11) \end{aligned}$$

ここで ΔE は (8) 式を次のごとく書き直すことが出来る。

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{N}{N'} \left[\frac{N_A n_B}{N} w_{AB} + n_R \left\{ \frac{N'}{N} w_R + \frac{N_A}{N} (w_{AR} - w_{AB}) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{N_B}{N} (w_{BR} - m w_{AB}) - \frac{n_R}{N} (w_{BR} - m w_{AB} + m w_{AR}) \right\} \right] \quad (12) \end{aligned}$$

ここで

$$\frac{N}{N'} = \frac{1}{1 - (m+1-q) \frac{n_R}{N}} \quad (13)$$

エネルギーパラメーター w_R , w_{AB} , w_{AR} , w_{BR} が数値的に与えられると (11) 式から n_R が N_A 或いは N_B の函数として得られる。そしてこの n_R を用いて混合熱 ΔE を (12) 式から計算することが出来る。

IV. 準分子数 n_R の組成依存性と混合熱の計算

前に Cu-Sn 合金液体について計算を行った⁽³⁾ が、ここでは Cu-In 合金液体について n_R の組成に対する依存性を求め、これを用いて混合熱を計算し Cu-Sn 合金については前に求めた結果だけを示そう。

Cu-In 系では準分子の結合が共有結合の型式のものであるならば当然 Cu_3In の型が予想される。混合熱のピーク或いは、帯磁率の反磁性のピークの組成から見て準分子は $A_m B$ 型で、A を Cu, B を In に取れば $m=3$ が妥当であろう。次にエネルギー w_R , w_{AB} , w_{AR} , w_{BR} の数値を知るこ

とが必要である。 ΔE を与える (12) 式において

(1) $N_B \approx 0$ 近くの $N_A \gg N_B$ の範囲を考える。この範囲では当然 $\frac{n_R}{N} \ll 1$ であるから $N = N'$ と取ればよい。

$\frac{n_B}{N} \ll 1$ の範囲では特に $N_B \approx 0$ の範囲では $n_R = N_B$ と取ってよい。従って

$$\frac{\Delta E}{N} = \frac{N_B}{N} (w_R + w_{AR})$$

従って実測の ΔE 曲線に対する $N_B = 0$ 点における接線の傾斜から $w_R + w_{AR}$ の値が求められ

$$w_R + w_{AR} = -20.0 \text{ kJ/mol} \quad (1090^\circ\text{C})$$

(2) $N_A \approx 0$ 近くの $N_B \gg N_A$ の範囲では $\frac{n_R}{N} \approx 0$, $N = N'$ であるから

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E}{N} &= \frac{N_A N_B}{N^2} w_{AB} = \frac{N_A (N - N_A)}{N^2} w_{AB} \\ &= \frac{N_A}{N} w_{AB} \end{aligned}$$

従って $N_A = 0$ 点で実測の ΔE 曲線に対する接線から

$$w_{AB} = 3 \text{ kJ/mol} \quad (1090^\circ\text{C})$$

$N_A = 0$ より少し大きい、しかし $N_A \ll N_B$ の範囲では $\frac{n_R}{N} \ll 1$ であるから (12) より

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta E}{N} - \frac{N_A n_R}{N^2} w_{AB} \right) &= \frac{n_R}{N} \left[(w_R + w_{AR} - w_{AB}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{N_B}{N} (w_{BR} - w_{AR} - 3 w_{AB}) \right] \quad (14) \end{aligned}$$

一方 (11) 式から

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta E}{N} - \frac{N_A n_R}{N^2} w_{AB} \right) &= kT \frac{n_R}{N} \left[\log \frac{\rho}{\sigma} - \log \frac{n_R}{N} \right. \\ &\quad \left. + 4 \log \frac{N_A - 4 n_R}{N} + \log \frac{N_B - n_R}{N} \right] \quad (15) \end{aligned}$$

(15) 式の左辺の ΔE には実測値を使用し、 w_{AB} は上記の値を用い、 (ρ/σ) を指定すると (15) 式から n_R が求められ、この n_R の値を (14) 式に代入し $w_{BR} - w_{AR}$ が得られる。

かくして、

$$w_{BR} - w_{AR} = 25.0 \text{ kJ/mol} \quad \rho/\sigma = 15$$

が得られるが w_{BR} 或いは w_{AR} は上述のような境界条件から決定出来ないで、 w_{AR} にいろいろの値を仮定し (11) 式からそれぞれの値に対応する $\frac{N_B}{N} = 0.10$, および 0.5 に対する n_R を求め (12) 式から n_R とこれらの w_{AR} を用いて $\frac{N_B}{N} = 0.1, 0.5$ に対する ΔE を計算し、実測値と一致するように w_{AR} を決定した。かくして

$$w_{AR} = 3 \text{ kJ/mol} \quad \rho/\sigma = 15$$

が得られた。なおこれらの計算を行うには N' 値即ち q の値を知らなければならないが、 $Z \rightarrow \infty$ の場合には $q \rightarrow m+1$ であり $Z=10$ 位では

$$\frac{m+1}{q} \geq 1$$

であり q をこの範囲で変化せしめても最後の計算値にはほ

とんど影響がなく、従って実際上は

$$\frac{m+1}{q} \approx 1$$

として即ち $N' \approx N$ として差支えない。

さて、上述の w_{AR} の値を用いると Cu-In 合金液体では

$$\left. \begin{aligned} w_R &= -23.0 \text{ kJ/mol} \\ w_{AB} &= 3.0 \text{ kJ/mol} \\ w_{BR} &= 28 \text{ kJ/mol} \\ w_{AR} &= 3 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \right\} \quad (1090^\circ\text{C}) \quad \rho/\sigma=15 \quad (16)$$

となる。これらの値を用いて (11) 式から $\frac{n_R}{N}$ の組成依存性を求めると Fig. 8 に示す如くで、 $N_B \ll N_A$ の範囲では n_R はほとんど N_B に等しく $\frac{n_R}{N} = 0.1$ 近くになるとこれよりずれて来はじめ 25% In に極大をもち、それより N_B の増大と共に急激に減少し $N_B \gg N_A$ の範囲ではほとんど零に近い値を示す。なお、 $\left(\frac{n_R}{N}\right)_{\max} = 0.172, (1090^\circ\text{C})$ である。

Fig. 8 Distribution of pseudo-molecules n_R/N in liquid Cu-In alloys at 1090°C

次にこの $\frac{n_R}{N}$ 曲線を用いて (12) 式から ΔE を計算すると Fig. 4 で○印で示すように実測値の●印の曲線と非常によく一致する。

既に報告⁽³⁾した如く Cu-Sn 合金液体について $m=4$, 即ち Cu_4Sn 型の準分子が考えられ、これは帯磁率、混合熱が 20% Sn 近くにピークをもつことから妥当と考えられる。

$w_R, w_{AB}, w_{AR}, w_{BR}$ としては

$$\left. \begin{aligned} w_R &= -35.7 \text{ kJ/mol} \\ w_{AB} &= 1.25 \text{ kJ/mol} \\ w_{BR} &= 25.9 \text{ kJ/mol} \\ w_{AR} &= 4 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \right\} \quad \rho/\sigma=15, (1090^\circ\text{C}) \quad (17)$$

が得られている⁽³⁾。これらの値を用いて (11) 式から計算された $\frac{n_R}{N}$ の組成依存性は Fig. 9 に示す如くで、20% Sn にピークを有する曲線を与え、 $\left(\frac{n_R}{N}\right)_{\max} = 0.136$ である。Fig. 9 の $\frac{n_R}{N}$ および (17) 式のエネルギーを用いて (12) 式から ΔE を計算した結果は Fig. 5 に示す如く実測値とよい一致を示す。

Fig. 9 Distribution of pseudo-molecules n_R/N in liquid Cu-Sn alloys at 1090°C

なお Cu-In 合金液体の ΔE の実測値が Fig. 4 に見る如く 70% In 以上では吸熱現象を示しているが、これは $w_{AB} = \chi_{AB} - \frac{1}{2}(\chi_{AA} + \chi_{BB}) = 3 \text{ kJ/mol}$, $w_{BR} = 28 \text{ kJ/mol}$ と Cu-Sn 系の場合に比べ可成り大きい正の値を示していることによると思われる。もしこの系において準分子の如きものが形成されず Cu および In が無秩序に分布しているとすれば、 $n_R=0$ 従って

$$\Delta E = \frac{N_A N_B}{N} w_{AB} \quad (18)$$

となり Cu-Bi 系の如き吸熱の拋物線型の混合熱を与えるであろう。

次に Cu-Bi 合金液体の場合を論じよう。この系は前述のように帯磁率の測定から見ても Cu 原子および Bi 原子は無秩序に分布していると考えてよい故その混合熱は (18) 式で与えられるはずである。しかるに上に述べて来た理論で

は簡単のため合金の構成原子 A および B の原子体積はほとんど同じであると仮定して計算を進めて来たのであるが、実際問題として Cu 原子と Bi 原子の原子体積はかなり異っている。一方混合熱の実測値は一定体積についての測定ではなく 1 モル当りの測定値で、1 モルの体積は Bi 濃度によって異ってくる。従って (18) 式にこの点を取り入れなければならない。即ち (18) 式の右辺は体積分率で表わさなければならない。かくして

$$\frac{\Delta E}{N} = \frac{N_A v_A \cdot N_B v_B}{(N_A v_A + N_B v_B)^2} w_{AB}$$

$$= \frac{N_A \cdot N_B \frac{v_B}{v_A}}{\left(N_A + N_B \frac{v_B}{v_A}\right)^2} w_{AB}$$

$$\text{今, } \frac{N_A}{N_A + N_B} = \frac{N_A}{N} = 1 - x, \quad \frac{N_B}{N} = x, \quad \frac{v_B}{v_A} = C$$

とおくと

$$\frac{\Delta E}{N} = \frac{Cx(1-x)}{\{1 + (C-1)x\}^2} w_{AB} \quad (19)$$

ここで C は Bi の原子体積 (v_B) と Cu のそれ (v_A) との比であり、 $C=1.5$, $w_{AB} = 22 \text{ kJ/mol}$ と取って (19) 式から計算すると $\frac{\Delta E}{N}$ は拋物線型ではあるが $x=0.4$ 附近に極大をもつ曲線となり実測値とは非常に一致が得られる。

V. 準分子の柔軟構造について

上述のように Cu-In 系, Cu-Sn 系等の合金液体におけるような異常発熱を伴う混合熱は準分子の生成を仮定することにより理論計算と非常によく一致することが示された。この計算に際しては $\rho/\sigma = 15$ とおいて計算を進めたが、ここで σ は準分子の対称数であり準分子は柔軟構造をもつため σ には一定の値を与えることは出来ない。種々の可能な構造に対する平均値と考えるべきであり、また $\rho = Z_1 \cdot Z_2 \cdots Z_m$ の値もその構造により変化する。従って ρ/σ の値を初めから指定することはむづかしい。そこで計算に際しては ρ/σ に種々の値を代入し、混合熱の実測曲線を説明するに最も適当した値を選んだものである。

準分子に柔軟な構造を仮定した根拠については IV. で述べたが、このことは中性子線或いは X 線の散乱強度から得られる合金液体の構造因子 $a(k)$ の第 1 ピークの形状からも予想されるもので、もし一定の形の固定した構造の分子であれば、この分子間の相互干渉効果として $a(k)$ の第 1 ピークより k の小さい範囲に何等かの形のサブ・ピークが認められるはずである。しかるにこれまでの Cu-Sn 合金液体についての測定結果ではサブ・ピークは認められてない。また後報で述べる Cu-In 系, Cu-Sn 系合金液体の帯磁率に

関する研究から $A_m B$ 型の準分子においては結合にあずかる局在電子数はその飽和値よりはかなり少ないとの結論が得られ柔軟構造を取る根拠が示されるのである。このように局在電子数が飽和値に達しないため準分子全体として正に帯電することになり、従ってその周囲は電子によって遮蔽されていると考えねばならない。このことは分子間の相互作用が小さいことの原因を与え、また準分子が $A_m B$ 型の分子状ではなく数十個のイオンの集団即ちクラスターを形成することは異常に大きな正の電荷をもつこととなるため、著しく不安定となり、従って最小限度の大きさ、即ち分子状のものが妥当な大きさであることが理解されよう。

VI. 総 括

(1) Cu-Bi, Cu-Sb, Cu-Sn, Cu-Ge および Cu-In 等の銅合金液体について相当高い精度で混合熱の組成依存性を測定した。

(2) これら銅合金液体における混合熱の組成依存性には二つの型が見られ、Cu-Bi 合金液体の如き場合には混合に際して吸熱反応が起り、且つ混合熱の組成依存は拋物線型となり Cu および Bi 原子は無秩序に混合分布している。

(3) これに対して Cu-Sb, Cu-Ge, Cu-Sn, Cu-In 等の合金液体では混合熱は夫々の合金に固有の組成で深い発熱のピークを作る。これらの場合には混合に際して混合にあずかる原子のある部分は互いに無秩序に混合分布するが、ある部分はいくつかの異種原子が会合して $A_m B$ 型の分子状のクラスターを形成し分子の結合は一種の共有結合型であるが、結合にあずかる電子数は比較的少なく飽和値に達してないため一定の構造をもった分子とは異なり柔軟な構造をもっていると考えられる。このような分子状クラスターを準分子と呼ぶ。混合に際しての強い発熱はこれらの準分子の生成によるものである。

(4) 上述の観点に立つて Cu-In, Cu-Sn 等の合金液体において無秩序に分布している A, B 原子と $A_m B$ 型の準分子とから成立っていると考え、系の分配函数を求め自由エネルギー極小の条件から準分子数 n_R と組成との関係を導き、これを用いて混合熱 ΔE を計算し実測値と非常に一致を得た。

(5) Cu-Bi 合金液体の場合には Cu および Bi 原子は無秩序に分布しているが、Cu および Bi の原子体積の差はかなり大きいため、実測の混合熱の組成依存性は体積分率で表現すべきであり、この観点から両原子の体積比 $\frac{v_B}{v_A} = 1.5$ とおいて計算すると 40% Bi に極大をもつ一種の拋物線型の混合熱組成曲線が得られ実測値と極めてよい一致を示す結果が得られた。