- (14) Y.V.Naidich and V.N.Eremenko : Fiz.Met.i. Metallov., **11**(1961), 62.
- (15) F.Pawlek, W.Thielsch and W. Wuth : Metall., **15**(1961), 1076.
- (16) W. Gans, F. Pawlek and A. Ropenack : Z. Metallk., **54**(1963), 147.
- (17) I.Lauermann and F.Sauerwald : Z.Metallk., **55**(1964), 604.
- (18) S.K.Rhee : J.Amer.Ceramic Soc., **53**(1970), 639.
- (19) J.P.Borel : Compt. Rend., **275**(1972), 845.
- (20) I.Lauermann, G.Metzger and F.Sauerwald : Z.Phys.Chem., **216**(1961), 43.
- (21) G.Bernard and C.H.P.Lupis : Met.Trans., **2**(1971), 555.
- (22) S.M.Kaufmann and T.J.Whalen : Acta Met., **13**(1965), 797.
- (23) T.R.Hogness : J.Amer. Chem. Soc., **43**(1921), 1621.
- (24) L.L.Bircumshaw : Phil.Mag., **2**(1926), 341.
- (25) Y.Matuyama : Sci.Rep.Tohoku Univ., **16**(1927), 555.
- (26) L.L.Bircumshaw : Phil.Mag., **17**(1934), 181.
- (27) E.Pelzel : Berg-u. Huttenmänn. Monatsh. Montan.Hochschule Leoben, **93**(1948), 248.
- (28) D.A.Melford and T.P.Hoar : J.Inst.Metals, **85**(1956~1957), 197.
- (29) D.W.G.White : Met. Trans., **2**(1971), 3067.
- (30) G.Lang : J.Inst.Metals, **101**(1973), 300.
- (31) 向井楠宏 : 金属学会誌, **37**(1973), 482.
- (32) H.T.Greenaway : J.Inst.Metals, **74**(1948), 133.
- (33) D.J.Harvey : Trans.Met.Soc.AIME, **221**(1961), 266.
- (34) F.A.Lindemann : Phys.Z., **11**(1910), 609.
- (35) たとえば, I.K.Kikoin and A.P.Senchenkov : Phys.Metals and Metall., **24**(1967), 74.
- (36) 米沢富美子, 渡部三雄, 遠藤裕久 : 物理学会誌, **29**(1974), 665.
- (37) D.A.Young and B.J.Alder : Phys.Rev., **A 3**(1971), 364.
- (38) 東京天文台編纂 : 理科年表, 丸善, **45**(1972), 物 21.
- (39) R.N.Lyon : *Liquid-Metals Handbook*, 2nd edition, (1952).
- (40) J.W. Taylor : J.Inst. Metals, **83**(1954~1955), 143.
- (41) D.J.Steinberg : Met. Trans., **5**(1974), 1341.
- (42) N.W.Ashcroft and J.Lekner : Phys.Rev., **145**(1966), 83.
- (43) Y.Waseda and S.Tamaki : Phil.Mag., **32**(1975), 273.
- (44) N.F.Mott : Proc. Roy. Soc., **146**(1934), 465.
- (45) たとえば, P.A.Egelstaff : *An Introduction to the Liquid State*, Academic Press, (1967); 原島 鮮 : 液体論, 岩波書店, (1954).
- (46) J.W. Taylor : Phil.Mag., **46**(1955), 867.
- (47) S.Z.Beer : *Liquid Metals, Chemistry and Physics*, Marcel Dekker, Inc., New York, (1972).
- (48) L.L.Bircumshaw : Phil.Mag., **12**(1931), 596.

金 2 元系中間化合物の融解熱および比熱の測定と これに基づく溶融金 2 元合金の熱力学的考察*

板 垣 乙 未 生**

Kimio Itagaki : Measurements of Heat of Fusion and Specific Heat of Gold Binary Compounds and Derivation of Excess Free Energy of Mixing in Liquid Gold Binary Alloys. By using a double adiabatic wall calorimeter, the heat of fusion and specific heat of the seven gold compounds of AuGa, AuGa₂, AuIn, AuIn₂, AuSn, AuSb₂ or AuTe₂ were determined.

Equations for the excess integral free energy of mixing ΔG^E of liquid binary alloy systems involving stoichiometric compounds, were derived as a function of heat of fusion of the compound and the liquidus coexisting with the compound. From the obtained data and the derived equations, ΔG^E of the liquid gold binary alloys of Au-Ga, Au-In, Au-Sn, Au-Sb or Au-Te were calculated, and it was clarified that the calculated values depend basically on the accuracy of the liquidus.

(Received February 20, 1976)

I. 緒 言

著者および共同研究者は一連の溶融 IB 貴金属合金の熱力学諸量を測定し、固相で化合物を形成する IB 貴金属合金の熱力学諸量が多価 normal metal 同士の合金に見ら

れない特異な挙動を呈すること、ならびにこれらの融体の熱力学的性質が固相状態図と密接な関連を有することを明らかにしてきた⁽¹⁾⁽²⁾。固相で化合物を形成する IB 貴金属合金の熱力学的性質と状態図との関連を定量的に明らかにすることは興味深く、合金一般の熱力学的性質を体系化

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

* 1976 年 4 月金属学会東京大会に発表

する上でも重要な課題と考えられる。

化学量論化合物を形成する合金に対して、その融体の混合自由エネルギー変化量と状態図との関係を表わすいくつかの基本式が導かれている^{(3)~(5)}。IB 貴金属合金のうち銅合金および銀合金は銅あるいは銀の高組成側で電子化合物を形成するが、電子化合物の固溶度がかかなり大きく異相関係も複雑なので、銅合金や銀合金に対してこれらの基本式を用いることはできない。一方、金合金は化学量論組成に非常に近い AuX , AuX_2 などの化合物を形成し異相平衡も単純なので、金合金に対してはこれらの基本式を適用することが可能と考えられる。

本論文では、これらの基本式の中で最も広い適用性を有するものと思われる Wagner の基本式⁽³⁾に関して実用上の便宜を考えてその展開を試みた結果、ならびに金属間化合物 $AuGa$, $AuGa_2$, $AuIn$, $AuIn_2$, $AuSn$, $AuSb_2$, $AuTe_2$ の融解熱および比熱の測定を行い、展開式とこれらのデータを用いて $Au-Ga$, $-In$, $-Sn$, $-Sb$, $-Te$ 系溶融金 2 元合金の剰余積分混合自由エネルギーの算出を行なった結果などについて述べる。

II. 金 2 元系中間化合物の融解熱および比熱の測定

1. 実験装置ならびに方法

実験装置として二重断熱壁型熱量計を用いた。装置の詳細については別の報告⁽⁶⁾で述べられている。本熱量計の原理は試料容器とその外側の第 1 断熱容器との温度差がゼロになるよう第 1 断熱容器外側の第 1 加熱炉の電力を自動制御させるもので、熱損失を僅小に抑えるためさらに第 1 炉の外側に第 2 断熱容器を配置させ、第 1 断熱容器と第 2 断熱容器との温度差を第 2 炉で断熱制御させている。測定方法として、一定電力を与えながら試料を連続的に加熱し試料温度が $1^\circ C$ 上昇するのに要する時間を測定する連続法を用いた。

Fig. 1 に熱量計中心部の構造を示す。試料容器 (4) は径

1: holding device, 2: adiabatic wall, 3: silver foil, 4: sample holder, 5: mica sheet, 6: thermocouple (alumel-chromel), 7: nichrome heater, 8: differential thermocouple (alumel-chromel)
Fig. 1 Central part of an adiabatic calorimeter.

20 mm, 高さ 20 mm の円筒状モリブデン製で、0.2~0.3 mol の試料が装入される。 $AuTe_2$ 試料の測定に際しては、テルルの解離圧が大きいことならびに試料がモリブデン容器と反応する恐れがあることを考慮して同一寸法の透明石英製の真空密閉容器を用いた。試料の中心部には温度測定用熱電対 (6) ならびに断熱制御用の示差熱電対の一端 (8) が下部から差し込まれている。試料の加熱方式は外熱式を用い、雲母の薄板 (5) を介して容器の外側に巻かれた 0.3 mm 径のニクロム線 (7) を通じて毎秒 0.1 cal の熱を与え、 $200^\circ C$ から化合物の融点上 $100^\circ C$ の温度範囲まで加熱した。試料容器全体は熱損失を防止する目的で厚さ 0.05 mm の銀薄板製の円筒状ケース (3) により覆われている。測定は真空雰囲気下で行なわれた。試料の比熱値は試料の入らない空容器の実験値を差し引くことにより求めた。

試料の作製には純度 99.99% 以上の成分金属を用いた。化学量論組成になるように厳密に秤量された成分金属の混合物を透明石英容器に真空封入し化合物の融点直上の温度に加熱後、融点直下で一昼夜焼鈍した。

実験装置ならびに方法の妥当性を確認するため、スズ、亜鉛、アンチモンの融解熱および比熱の測定を行なった。結果は、いずれも従来の推奨値⁽⁷⁾と $\pm 3\%$ 以内で一致した。

2. 実験結果

Table 1 に実験結果を一括して示す。表には 1 つの試料について 3 回行なった測定の平均値を示したが、そのバラツキは本実験の精度内である。化合物の融点は Hansen の状態図⁽⁸⁾と良く一致している。金化合物の融解熱および比熱に関する既存のデータは極めて乏しいが、 $AuSn$ の融解熱に関する Hultgren ら⁽⁷⁾の推奨値 2930 ± 50 cal/mol は本実験値と良く一致している。化合物固相の比熱値は最小自乗法を用いて整理した。化合物固相の比熱は化合物と融体が共存する共晶温度以下では本実験精度内で温度に対して直線的な変化を呈するが、共晶点以上の温度では幾分大きな値を呈し始める。この現象は試料の化学量論組成からの微小なずれに起因するものと考えられるが、この増加比熱は熱量に換算すると 30 cal 程度であり、融解熱データに及ぼす影響は小さい。融体の比熱はいずれも本実験の誤差 ± 0.2 cal/deg. mol 内で温度依存性が見られなかった。 $AuSn$ 融体の比熱に関して Hultgren ら⁽⁷⁾の推奨値 8.7 cal/deg. mol が存在するが本実験値とかなり良く一致している。表の最終欄に融体の剰余比熱 C_p^E , $[C_p^E = C_p - (1 - X)C_{p,Au}(\text{supercooled}) - XC_{p,B(l)}]$, を示した。金の融体の比熱は過冷状態における値⁽⁷⁾を用い、純粋成分融体の比熱値はいずれも Hultgren ら⁽⁷⁾の推奨値を用いている。金化合物融体の C_p^E はいずれも正の大きな値を示し、Kopp-Neumann の加成分則から大きな偏倚を呈しているのが特徴的である。このような現象は固相で化合物を形成する銅の溶融合金にも見い出されている⁽²⁾。

Table 1 Experimental results.

	Melting point (°K)	ΔH_f^* (kcal/mol)	ΔS_f^* (e.u.)	C_p , solid (cal/deg·mol) (estimated error ± 0.20)	C_p , liquid (cal/deg·mol) (estimated error ± 0.25)	C_p^E , liquid (estimated error ± 0.25)
AuGa	743	3.27 ± 0.04	4.40 ± 0.05	$4.70 + 3.0 \times 10^{-3} T$ (473~723°K)	8.83 (743~873°K)	1.67
AuGa ₂	765	4.10 ± 0.07	5.36 ± 0.09	$4.74 + 3.0 \times 10^{-3} T$ (473~723°K)	9.00 (765~873°K)	2.11
AuIn	779	2.74 ± 0.04	3.52 ± 0.05	$5.04 + 2.5 \times 10^{-3} T$ (473~633°K)	8.98 (779~873°K)	1.50
AuIn ₂	817	3.76 ± 0.08	4.60 ± 0.10	$5.10 + 2.6 \times 10^{-3} T$ (473~763°K)	9.20 (817~873°K)	1.89
AuSn	691	2.94 ± 0.05	4.25 ± 0.07	$4.95 + 2.8 \times 10^{-3} T$ (473~573°K)	8.85 (691~873°K)	1.46
AuSb ₂	733	4.45 ± 0.08	6.07 ± 0.11	$5.24 + 2.0 \times 10^{-3} T$ (473~623°K)	8.97 (733~873°K)	1.31
AuTe ₂	737	3.79 ± 0.07	5.14 ± 0.09	$5.19 + 2.7 \times 10^{-3} T$ (473~683°K)	8.79 (737~873°K)	0.13

III. 溶融金 2 元合金の剰余積分混合自由エネルギーの算出

1. Wagner の基本式の展開

Fig. 2 の状態図で例示されるような組成 X なる化学量論組成に非常に近い中間化合物を形成する A-B 2 元合金の、

$$(1-x_B)A(l) + x_B B(l) = A_{1-x_B}B_{x_B}(l) \quad (1)$$

なる反応に伴う部分モル混合自由エネルギー $\Delta \bar{G}$ あるいは剰余積分混合自由エネルギー ΔG^E と化合物両側の液相線との関係を表わす基本式が二、三導出されている。Shottky ら⁽⁴⁾は異相平衡において異相のケミカルポテンシャルが相等しいという条件を用いて次式を導いている。

$$\begin{aligned} (\partial^2 T / \partial x_B^2)_{x_B=X} &= (T^*/X \Delta H_f^*) (\partial \Delta \bar{G}_A / \partial x_B)_{x_B=X} \\ &= -[T^*/(1-X) \Delta H_f^*] (\partial \Delta \bar{G}_B / \partial x_B)_{x_B=X} \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)の左辺は化合物の融点における液相線の曲率を示し、 ΔH_f^* は化合物の融解熱を示す。式(2)には液相線の 2 次微分項が含まれるので、用いる状態図の精度が良くない

Fig. 2 Phase diagram of a system, A-B.

と算出値に大きな誤差を伴うことになる。Shottky らの基本式は $\Delta \bar{G}$ に関して化合物組成における情報しか与えないので適用性は乏しいが、正規溶液の場合には化合物以外の組成における $\Delta \bar{G}$ を求めることが可能であり、2 つ以上の化合物を有する合金系に対しては subregular 溶液を仮定して化合物以外の組成領域における $\Delta \bar{G}$ を求める試みがなされている⁽⁹⁾。また化合物組成の $\Delta \bar{G}$ の実測データを用いて式(2)から ΔH_f^* を算出する試み⁽¹⁰⁾もなされている。

Wagner⁽³⁾および Vieland⁽⁵⁾は固液共存状態において融解あるいは溶解に伴う自由エネルギー変化がゼロになるという条件を用いて合金融体の剰余積分混合自由エネルギーと状態図の関係式を導出している。両者は基本的に同一な方法と考えられるので、ここでは Wagner の基本式に触れることにする。式(1)なる反応に伴う剰余積分混合自由エネルギー ΔG^E は化合物と融体が共存する組成領域 $x'_B \leq x_B \leq x''_B$ (x'_B, x''_B は共晶組成)内で次式のように書き表わされる†。

$$\begin{aligned} \Delta G_{(T^*, x_B)}^E &= (x_B - X) (\partial \Delta G^E / \partial x_B)_{T^*, x_B} + \Delta G_{(T^*, X)}^E \\ &\quad - [T^* - T \varphi(x_B)] \Delta S_f^* - (T^* - T) f(x_B) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで $\Delta G_{(T^*, x_B)}^E$ は化合物の融点 T^* °K における任意組成の ΔG^E を、 ΔS_f^* は化合物の融解エントロピを、 T は組成 x_B の液相線の温度(°K)を示す。 $\varphi(x_B)$ ならびに $f(x_B)$ は次式で示される関数である。

$$\begin{aligned} \varphi(x_B) &= 1 + (R/\Delta S_f^*) [(1-X) \ln\{(1-X)/(1-x_B)\} \\ &\quad + X \ln(X/x_B)] \end{aligned} \quad (4)$$

$$f(x_B) = \Delta S_{(x_B)}^E - \Delta S_{(X)}^E - (x_B - X) (\partial \Delta S^E / \partial x_B)_{x_B} \quad (5)$$

式(5)の ΔS^E は剰余積分混合エントロピを表わしている。

† Wagner の報告⁽³⁾では式(3)の右辺第 1 項の $(\partial \Delta G^E / \partial x_B)_{T^*, x_B}$ が $(\partial \Delta G^E / \partial x_B)^*$ と書き表わされているが、これは印刷ミスであろう。

式(3)の導出に際してはエントロピに温度依存性がないこと, ならびに化合物の固溶度が非常に小さいことを仮定している. 式(3)の積分により最終的に次式が得られている.

$$\Delta G_{(T^*, x_B)}^E = \Delta G_{(T^*, X)}^E + (x_B - X) \left[\int_B^{x_B} I_1 dx_B + \int_X^{x_B} I_2 dx_B + (\partial \Delta G^E / \partial x_B)^* \right] \quad (6)$$

ここで $(\partial \Delta G^E / \partial x_B)^*$ は化合物組成における ΔG^E の微分値を示し, I_1, I_2 は次式で示される関数である.

$$I_1 = \Delta S_f^* [T^* - T \varphi(x_B)] / (x_B - X)^2 \quad (7)$$

$$I_2 = (T^* - T) f(x_B) / (x_B - X)^2 \quad (8)$$

Wagner により導出された式(3)および式(6)は化合物組成だけでなく化合物と融体が共存する任意組成についても ΔG^E に関する知見(化合物組成における ΔG^E との相互関係)を与えるので, Shottky らの基本式に比べ広い適用性を有するものと考えられる. 化合物が共晶温度以下で純粋成分 A ならびに B と共存する合金系に対してはこの方法を用いて合金融体の化合物組成における ΔG^E を算出できることが示されており⁽³⁾, また正規溶液モデルを用いた III B-VB 合金融体の熱力学的研究⁽¹¹⁾ にも用いられているが, 適用領域の拡大がなお期待できる方法と思われる. そこで本研究では Wagner の基本式を以下のように展開させることを試みた. 展開の内容は(i)固相で単純な相関関係を呈する合金融体の ΔG^E を化合物組成以外の組成においても算出できる一般式の導出, (ii) subregular 溶液などの溶液モデルの Wagner の基本式への適用, である. 後の考察の項で詳述するように剰余積分混合エントロピの寄与は非常に小さいので, 便宜上, 以下の展開に際しては次式に示すように式(3)の $f(x_B)$ の項をゼロとして取扱うことにする.

$$\Delta G_{(T^*, x_B)}^E = (x_B - X) (\partial \Delta G^E / \partial x_B)_{T^*, x_B} + \Delta G_{(T^*, X)}^E - [T^* - T \varphi(x_B)] \Delta S_f^* \quad (9)$$

Fig. 2 に例示されるように化合物が共晶温度以下で純粋成分 A ならびに B と共存する合金に対して, $T^* \leq K$ における任意組成 $x_B (x'_B \leq x_B \leq x''_B)$ の ΔG^E は Wagner の基本式を展開した結果, 最終的に次式のように求めることができる.

$$\begin{aligned} \Delta G_{(T^*, x_B)}^E = & -x'_B(X - x'_B)(1 - x_B)I_1(x'_B) \\ & -x_B(1 - x''_B)(x'_B - X)I_1(x'_B) \\ & - (1 - x_B) \{ (T_A - T') \Delta S_{f,A}^0 + RT' \ln(1 - x'_B) \} \\ & - x_B \{ (T_B - T'') \Delta S_{f,B}^0 + RT'' \ln x''_B \} \\ & + (x_B - X) \left[\int_X^{x_B} I_1 dx_B \right] \\ & + X(1 - x_B) \left[\int_X^{x'_B} I_1 dx_B \right] \\ & - (1 - X)x_B \left[\int_X^{x''_B} I_1 dx_B \right] \end{aligned} \quad (10)$$

ここで T_A, T_B は純粋成分の融解温度を, T', T'' は共晶温度を, $\Delta S_{f,A}^0, \Delta S_{f,B}^0$ は純粋成分の融解エントロピを示す. 化合物が共晶温度以下で 2 つの純粋成分と共存するよ

うな合金系は実在合金の中では数少なく, 式(10)は Wagner の基本式の特異な適用例といえよう.

つぎにより一般的な形で Wagner の基本式の展開を試みる. 著者は, ΔG^E が組成の関数として一般的に

$$\Delta G_{(x_B)}^E = x_B(1 - x_B)(a + b x_B + c x_B^2 + d x_B^3 + e x_B^4 + \dots) \quad (11)$$

のように書き表わすことができるので, 式(11)を式(9)に代入し連立方程式を解くことにより a, b, c, d, e などのすべての係数を決定することが原理的に可能であることに着目した. 例えば正規溶液($b=c=d=\dots=0$)の場合には式(9), (11)から最終的に次式が導かれ, 液相線の任意の一点の温度および組成ならびに化合物の融解エントロピ値から係数 a の値を算出することができる.

$$a(x_B - X)^2 + [T^* - T \varphi(x_B)] \Delta S_f^* = 0 \quad (12)$$

また subregular 溶液($c=d=\dots=0$)の場合には次式により液相線の任意の 2 組の温度および組成を用いて係数 a, b を算出することができる.

$$\begin{aligned} (a - b)(x_B - X)^2 + b(2x_B^3 - 3x_B^2X + X^3) \\ + [T^* - T \varphi(x_B)] \Delta S_f^* = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

さらに $d=e=\dots=0$ の場合には次式が導かれる.

$$\begin{aligned} (a - b)(x_B - X)^2 + (b - c)(2x_B^3 - 3x_B^2X + X^3) \\ + c(3x_B^4 + 4x_B^2X - X^4) + [T^* - T \varphi(x_B)] \Delta S_f^* = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

従来, A-B 2 元合金の合金元素の融解熱と元素側の液相線データを用いて活量(部分モル混合自由エネルギー)を算出する試みが数多くなされており, 1 次固溶体の固溶度が非常に小さい場合には有用な方法と考えられるが, この方法は, (1)合金元素の A 側(B 側)の液相線データから液相線組成領域における A(B)の活量が算出されるが, この領域における B(A)の活量は求めることができない, (2)広い組成領域にわたり活量値を知りたい場合, 化合物生成型合金のように元素側の液相線組成領域が狭い合金系に対して適用性が乏しい, などの限界も有している. 一方, 上式に示されるように, 著者の展開した方法は, (1)化学量論組成に非常に近い化合物を形成するあらゆる 2 元合金融体に対して, 化合物と融体が共存する $x'_B \leq x_B \leq x''_B$ の組成領域における積分量 ΔG^E を算出することが原理的に可能, (2) ΔG^E が広い組成領域にわたり組成の関数として 1 組の係数 $a, b, c, \dots$, で書き表わすことができる場合には, $x'_B \leq x_B \leq x''_B$ 以外の組成における ΔG^E も算出可能, (3)算出された ΔG^E を微分(図上解析あるいは数値解析)することにより合金両成分の活量値を得ることが可能, などの従来法にみられない特徴を有している.

2. 剰余積分混合自由エネルギーの算出

Fig. 3 に金 2 元合金の状態図⁽⁸⁾を周期表に順じて示したが, 固溶度の非常に小さい中間化合物を形成する Au-Ga, -In, -Sn, -Sb, -Te 系に対しては Wagner 法の展開式の適用が可能と考えられる. Au-Sb および Au-Te 系では AuSb₂, AuTe₂ が共晶温度以下で 2 つの純粋成分と共存しており, これらの系に対して式(10)を適用することができ

Fig.3 Phase diagrams of gold binary alloys.

る. Au-Ga, -In, -Sn 系では金の高組成側で複雑な固溶体が存在しており, これらの系に対して式(10)を適用することはできない. 著者らの混合熱測定結果⁽¹⁾によればこれらの合金系は subregular 溶液の挙動を呈するので, これらの系に対しては式(13)を適用することが可能と考えられる.

Fig.4 に Au-Ga, -In, -Sn 系の計算結果を一括して示

- I : Au-Ga, calculated values (743°K)
- II : Au-In, calculated values (817°K)
- III : Au-Sn, calculated values (691°K)
- : Au-In, Kameda et al. (817°K, obtained through extrapolation)
- : Au-Sn, Hultgren et al. (690°K, obtained through extrapolation)

Fig.4 Calculated values of excess integral free energy of mixing in the Au-Ga, Au-In and Au-Sn liquid binary alloys.

す. これらはいずれも subregular 溶液を仮定して式(13)を用いて算出した. 液相線の組成, 温度ならびに ϕ の値は状態図の読みとり誤差を少なくするため共晶点における値⁽⁸⁾を用いた. Au-Ga 系ならびに Au-In 系では2つの化合物 AuX および AuX_2 が存在するので2組の ΔG^E 値が得られ, 原理的にはこれらが相等しくなる. Au-In 系では化合物 $AuIn$ がかなりの固溶度を呈するので, 本計算では $AuIn_2$ 側の相平衡関係を用いている. Au-Ga 系の2組の ΔG^E の相違は 200 cal/mol 程度であり, Fig.4 には両者の平均値を示した. Au-In 系の ΔG^E に関して亀田ら⁽¹²⁾の起電力法による値(1173°K)が, また Au-Sn 系に関して Hultgren ら⁽⁷⁾の推奨値(823°K)が存在しており, いずれも subregular 溶液の条件を近似的に満足している. 本計算値と実測値を比較するため, 次式を用いて実測値を本計算温度に外挿した.

$$\Delta G_{T_2}^E = \Delta G_{T_1}^E + C_p^E(T_2 - T_1) - \Delta S_{T_2}^E(T_2 - T_1) - T_1 C_p^E(\ln T_2 - \ln T_1) \quad (15)$$

その結果を Fig.4 に併せて示した. Au-In 系では本計算値との相違は最大で 400 cal/mol 程度である. また Au-Sn 系は最大 500 cal/mol 程度の相違を呈している.

Fig.5 に Au-Sb 系ならびに Au-Te 系の計算結果を示す. 式(10)を用いて算出している. これらの計算には Hansen の状態図⁽⁸⁾を用い, 金, アンチモン, テルルの融解エントロピー値は Hultgren らのデータ集⁽⁷⁾を用いている. Au-Sb 系に関して日野ら⁽¹³⁾の蒸気圧測定による実測値があり白丸印で併示したが, 本計算値との相違は大きく, 最大で 2 kcal 程度負に大きな値を呈している. Au-Te 系に関して Predel ら⁽¹⁴⁾の蒸気圧測定による実測値があり黒丸印で併示したが, 本計算値との相違は最大で 400 cal 程度である.

I : Au-Sb, calculated values (733°K)
 II : Au-Te, calculated values (737°K)
 —○— : Au-Sb, Hino et al. (1273°K)
 —●— : Au-Te, Predel et al. (1281°K)

Fig. 5 Calculated values of excess integral free energy of mixing in the Au-Sb and Au-Te liquid binary alloys.

IV. 考 察

1. ΔG^E の算出値の誤差原因

溶融金 2 元合金の ΔG^E の計算値の誤差原因として考えられる化合物の融解エントロピならびに合金融体の剰余積分混合エントロピの温度依存性を無視した問題、基本データとして用いる状態図の精度、などについて考察を行なう。

式(3), (6)で示される Wagner の基本式は過冷された化合物の融解エントロピならびに合金融体の剰余積分混合エントロピが温度依存性を示さないという条件下で導かれている。本実験結果で示されるように金化合物の融体と固相の比熱差は 1.8 cal 程度の大きな値を呈しており、過冷された金化合物の融解エントロピはかなりの温度依存性を示すことになる。また金合金融体の比熱も Kopp-Neumann の加成則からかなり大きな偏倚を示し、剰余比熱 C_p^E は正の大きな値を呈する。それ故、剰余積分混合エントロピの温度依存性も無視できないものと考えられる。これらエントロピの温度依存性を考慮すると式(3)は次式のように展開される。なお次式において合金融体の比熱は温度に依存しないものとし、化合物の融体ならびに固相の比熱の差 $\Delta C_{p,(X)}$ は、 $\Delta C_{p,(X)} = \alpha + \beta T$ と書き表わされるものとしている。

$$\Delta G_{(T^*, x_B)}^E = (x_B - X) \left(\partial \Delta G^E / \partial x_B \right)_{T^*, x_B} + \Delta G_{(T^*, X)}^E - (T^* - T) \{ f_{(x_B)} - k_{(x_B)} + \Delta S_f^* - \alpha + \beta T \} + g_{(x_B)} \{ k_{(x_B)} + \alpha \} - \frac{1}{2} \beta \{ T^2 - (T^*)^2 \} + h_{(x_B)} \quad (16)$$

ここで $f_{(x_B)}$, $k_{(x_B)}$, $g_{(x_B)}$, $h_{(x_B)}$ は次式で定義される関数である。

$$\begin{aligned} f_{(x_B)} &\equiv \Delta S_{(T^*, x_B)}^E - \Delta S_{(T^*, X)}^E - (x_B - X) \left(\partial \Delta S^E / \partial x_B \right)_{T^*, x_B} \\ k_{(x_B)} &\equiv C_{p,(x_B)}^E - C_{p,(X)}^E - (x_B - X) \left(\partial C_{p,(x_B)}^E / \partial x_B \right)_{T^*, x_B} \\ g_{(x_B)} &\equiv T (\ln T - \ln T^*) \\ h_{(x_B)} &\equiv RT \{ (1 - X) \ln \{ (1 - X) / (1 - x_B) \} + X \ln (X / x_B) \} \end{aligned}$$

$C_{p,(x_B)}^E$ ならびに $\Delta S_{(x_B)}^E$ に関して信頼性のあるデータ⁽⁷⁾が存在している Au-Sn 系に式(16)を適用して $\Delta G_{(x_B)}^E$ を計算した結果、式(3)を用いて計算した値との相違は最大で約 4% であり、その内訳は $C_{p,(x_B)}^E$ と $\Delta C_{p,(X)}$ による寄与があわせて 2%, $\Delta S_{(x_B)}^E$ による寄与が 2% である。Au-Sn 系の $\Delta C_{p,(X)}$, $\Delta S_{(x_B)}^E$, $C_{p,(x_B)}^E$ がそれぞれ 1.8 cal/deg·mol, 1.5 e.u., 1.7 cal/deg·mol の通常の合金に比べて著しく大きな値を呈するにもかかわらず、これらの寄与がたかだか 4% であることは注目される。他の合金系においても $\Delta C_{p,(X)}$, $\Delta S_{(x_B)}^E$, $C_{p,(x_B)}^E$ などの寄与は総括的にかなり小さくなるものと考えられ、これらの基礎データを欠いた場合でも化合物の融解熱値だけを用いてかなりの精度で ΔG^E の算出が可能なのはとえられる。

Au-Ga, -In, -Sn 系に関して本計算では subregular 溶液を仮定しているが、混合熱の実測値ならびに ΔG^E の実測値はいずれもこの条件を満足しており、subregular 溶液の仮定に起因する誤差は考えられない。基本データとして用いられる化合物の融解エントロピ値に関する誤差は ΔG^E の算出値の誤差にそのままはねかえるが、この寄与は本実験で得られた融解エントロピ値の誤差 2% 程度のかなり小さなものと考えられる。

Fig. 6~9 に Au-Sn, -In, -Sb, -Te 系の Hansen の状態図⁽⁸⁾ならびに実測された ΔG^E を用いて計算により求められた状態図を示す。Au-Sn 系および Au-In 系の計算には式(13)を用い、Au-Sb 系および Au-Te 系に対しては式(10)を用いている。Au-Sn 系の ΔG^E の実測値は Hultgren らのデータ集⁽⁷⁾を、Au-In 系は亀田ら⁽¹²⁾の値を、Au-Sb 系は日野ら⁽¹³⁾の値を、また Au-Te 系は Predel ら⁽¹⁴⁾の値を用いている。Fig. 6 に示されるように、Au-Sn

—×— : Calculated values, — : Hansen
 Fig. 6 Phase diagram of the Au-Sn system.

— x — : Calculated values, — : Hansen
Fig.7 Phase diagram of the Au-In system.

— x — : Calculated values, — : Hansen
Fig.8 Phase diagram of the Au-Sb system.

系の計算値は既存の報告値とかなり良く一致するが、2つの共晶組成はいずれも 1at% 程度化合物組成に近くなっている。Au-Sn 系の ΔG^E の実測値と本計算値は最大で 500 cal 程度の相違を呈するが、この相違は主として 1at% 程度の共晶組成のずれに起因するものと考えられ、それ故、式(13)を用いて精度良く ΔG^E を求めるためには基本データとして用いられる状態図そのものの精度が要求されることになる。Fig.7 に示されるように Au-In 系の計算された状態図は高インジウム組成領域を除いて Hansen の状態図と良く一致している。しかし Fig.8 に示されるよう

— x — : Calculated values, — : Hansen
Fig.9 Phase diagram of the Au-Te system.

に、Au-Sb 系の計算値は既存の報告値とかなり大きな相違を呈しており、この原因については今後の検討を要する。Fig.9 に示されるように、Au-Te 系の計算された共晶組成は既存の報告値と 2.5at% 程度の相違を呈するが、液相線の傾向はかなり良く類似している。このように、状態図が良い精度で求められている場合には本研究で展開された理論式を用いてかなりの精度で ΔG^E を算出することが可能と思われ、今後、実測された ΔG^E との対応性を加味しながら既存の状態図の検討ならびに再測定が進められていくことを期待したい。

2. 液相線の形状と ΔG^E の関係

つぎに状態図の形状と ΔG^E の関係について考察を加える。A_{0.5}B_{0.5} なる等モル化合物を形成する A-B 2 元合金融体の ΔG^E が、 $\Delta G^E = x_B(1-x_B)(a+bx_B)$ と書き表わされる場合には、係数 a および b は式(13)の近似式として次式により求められる。

$$a \approx 400 \Delta H_f^*(3\sigma_1 - 2\sigma_2 - 1) \quad (17)$$

$$b \approx 2000 \Delta H_f^*(\sigma_2 - \sigma_1) \quad (18)$$

$$\sigma_1 = T_1/T^*, \quad \sigma_2 = T_2/T^*$$

ここで ΔH_f^* ならびに T^* は化合物の融解熱および融点を、 T_1, T_2 はそれぞれ $x_B = 0.45$ ならびに $x_B = 0.55$ の組成における液相線の温度を表わす。AB_n なる化学量論化合物を形成する合金系に対しても n を指定すれば式(17)、(18)と類似した数式を導くことができる。式(17)、(18)は subregular 溶液ならびに正規溶液(この場合、 $b=0$)に適用される近似式であるが、それ以外の合金系に対しても等モル組成を中心とした狭い組成領域では適用が可能である。式(17)、(18)に示されるように、合金融体の T^* °K における ΔG^E は化合物両側の液相線のふくまりの尺度を表わす σ_1, σ_2 と化合物の融解熱の計 3 つの変数により書き表わされ、融解熱が大きいほど、また σ が小さいほど ΔG^E は負に大きな値を呈することになる。また正規溶液の場合には $\sigma_1 = \sigma_2$ となり、等モル化合物を軸として左右の液相線が対称となること、正規溶液以外の合金系では対称からのずれが ΔG^E の重要な因子となることなどが明らかである。

Table 2 Calculated and experimental values of excess integral free energy of mixing in some liquid binary alloys ($X_B=0.5$).

System	$\Delta G_{0.5}^E(\text{calc.})/\text{cal/mol}$	$\Delta G_{0.5}^E(\text{exp.})/\text{cal/mol}$	Deviation from experimental value(%)
Bi-In	-430 (383°K)	-460 $\pm$ 50 (900°K)	6
In-Sb	-990 (798°K)	-930 $\pm$ 70 (900°K)	7
Au-Al	-8730 (1333°K)	-8030 $\pm$ 200 (1338°K)	8
K-Pb	-3200 (843°K)	-2930 $\pm$ 200 (848°K)	10
Na-Pb	-3300 (641°K)	-2900 $\pm$ 100 (700°K)	14
Mg-Zn	-1070 (863°K)	-930 $\pm$ 180 (923°K)	15
Hg-Na	-3800 (626°K)	-3200 $\pm$ 150 (673°K)	19
Ca-Mg	-1200 (990°K)	-860 $\pm$ 200 (1200°K)	28
Hg-K	-3800 (543°K)	-2860 $\pm$ 200 (600°K)	33
Mg-Sn	-2250 (1051°K)	-3390 $\pm$ 70 (1073°K)	34
Ga-Sb	-230 (979°K)	-350 (1000°K)	35
Fe-Si	-7800 (1683°K)	-5750 $\pm$ 1500 (1813°K)	36

3. 他の融金 2 元合金に対する本展開式の適用結果

本研究により導出された ΔG^E の算出式の妥当性をさらに確かめるため、 ΔG^E の実測データが存在しており、かつ固溶度の非常に小さい化合物を形成する 12 の融金 2 元合金について ΔG^E を算出し、実測値と比較検討した。 ΔG^E が負の最大値を示す組成に近い等モル組成における ΔG^E の計算値、実測値ならびに計算値と実測値の偏差(%)を Table 2 に一括して示す。 ΔG^E の実測値は Ga-Sb 系に関して Gambino ら⁽¹⁵⁾ の値を掲げ、その他の系は Hultgren らのデータ集⁽⁷⁾ から引用している。これらの合金系はいずれも subregular 溶液に非常に近い挙動を呈しているもので、 ΔG^E の算出式として式(13)を使用した。状態図データとして Hansen の状態図⁽⁸⁾ の 2 つの共晶点を用い、化合物の融解エントロピー値に関しては、Ca-Mg、Ga-Sb、Mg-Zn、In-Sb、Mg-Sn 系は実測値⁽⁷⁾ を用い、その他の系は実測値が存在しないので次式による計算値を用いている。

$$\Delta S_f^* \approx (1-X)\Delta S_{f,A}^0 + X\Delta S_{f,B}^0 - R(1-X)\ln(1-X) - RX\ln X \quad (19)$$

式(19)は規則構造を有する化合物の融解エントロピーに関して理論的に導かれたもので⁽¹⁶⁾、本研究により得られた金化合物の実測値ならびに他の金属化合物の実測データ⁽⁷⁾ を式(19)を用いて算出した値と比較した結果、相違は ± 0.7 e.u. 以内に収まっており、 ΔS_f^* の算出方法としてかなり有効なものと考えられる。Table 2 に示されるように、Bi-In 系から始まり Hg-Na 系に到る 7 つの系で実測値との偏差が 20% 以内に収まっている。他の 5 つの系が 28~36% 程度のかかなり大きな偏差を呈しているが、このうち Ca-Mg 系および Ga-Sb 系では ΔG^E の絶対値そのものはそれぞれ 340, 120 cal 程度のかかなり小さな相違を呈している。また Fe-Si 系の実測値の誤差範囲は非常に大きく、誤差のマイナス側の上限をとると計算値との偏差は 7% に縮小する。Hg-K 系および Mg-Sn 系の計算値は実測値と 1000 cal 程度のかかなり大きな相違を呈している。

このように、2, 3 の系を例外として subregular 溶液モデルを用いて導出した式(13)の適用性はかなり良好なものと考えられる。ただし本研究で展開された方法を用いて良

好な結果を得るためには、式(11)で示した ΔG^E の組成表示式の次数が高くなるほど基本データとして用いられる状態図の精度の向上が要求されることに注意が必要である。また、溶液の性質が組成に対して途中で大きな変化を呈する系では ΔG^E を式(11)のような単一な表示式で書き表わすことが困難となるので、このような系に本方法を適用する場合にも注意が必要である。

V. 結 言

二重断熱壁型熱量計を用いて AuGa, AuGa₂, AuIn, AuIn₂, AuSn, AuSb₂, AuTe₂ の 7 つの金 2 元系中間化合物の融解熱および比熱の測定を行なった。

化学量論化合物を形成する 2 元合金融体の剰余積分混合自由エネルギー ΔG^E と化合物両側の液相線ならびに化合物の融解熱との相互関係を表わす Wagner の基本式を展開し、本実験で得られた融解熱データを用いて Au-Ga, -In, -Sn, -Sb, -Te 系融金 2 元合金の ΔG^E を算出した。実測値と比較した結果、計算値の精度は基本データとして用いられる状態図の精度に大きく依存することが明らかとなった。

おわりに、本論文のとりまとめに際し有益なる指導、助言をして下さった東北大学選鉱製錬研究所 矢沢 彬教授に謝意を表します。

文 献

- (1) 板垣乙未生, 矢沢 彬: 金属学会誌, **32**(1968), 1294; **35**(1971), 383, 389.
- (2) A. Yazawa, K. Itagaki and T. Azakami: Trans. JIM, **16**(1975), 687.
- (3) C. Wagner: Acta Met., **6**(1958), 309.
- (4) W. Shottky, H. Ulich and C. Wagner: *Thermodynamics*, Springer, Berlin, (1929), 400.
- (5) L. J. Vieland: Acta Met., **11**(1963), 137.
- (6) 板垣乙未生, 矢沢 彬: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **27**(1971), 217.
- (7) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. G. Gleiser and K. K. Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, ASM, (1973).

- (8) M.Hansen and K.Anderko : *Constitutions of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958).
 (9) A.Yazawa and Y.K.Lee : *Trans. JIM*, **11**(1970), 411.
 (10) I. Ansara : *Bull. Soc. Chim.*, **4**(1966), 1395.
 (11) W. Shottky and M.B. Bever : *Acta Met.*, **6**(1958), 320.
 (12) 亀田和夫, 阿座上竹四, 亀田満雄 : 金属学会誌, **38**(1974), 434.
 (13) 日野光久, 阿座上竹四, 亀田満雄 : 金属学会誌, **39**(1975), 1175.
 (14) B.Predel and J.Piehl : *Z. Metallk.*, **66**(1975), 33.
 (15) M.Gambino and J.P.Bros : *J. Chem. Thermodynamics*, **7**(1975), 443.
 (16) O.Kubaschewski and E.L.L.Evans : *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, (1958), 190.

高 Si 量 Cu-Si 合金単結晶の容易なり領域について

中 山 豊* 伊 藤 太一郎*
 間 洌 博** 橘 堂 忠**

Yutaka Nakayama, Taichiro Ito, Hiroshi Mabuchi and Tadashi Kitsudo : Deformation of Easy Glide in High-concentrated Cu-Si Alloy Single Crystals. Single crystals of Cu-6.5 at% Si alloy having various orientations have been deformed in tension at room temperature and 77°K. In particular, the deformation of easy glide in the crystals oriented for single slip have been investigated by optical microscopy, replica and transmission electron microscopy. The results obtained are as follows.

(1) The plastic deformation of stage I occurs by a typical Lüders band-type propagation of the coarse slip bands. When the propagation is completed along the length of the crystal, stage I comes to an end and then stage II hardening appears.

(2) The slip band structure observed by replicas changes with deformation temperature. Spacing between slip bands at room temperature is wider than that at 77°K. On the other hand, step heights of slip bands coming most frequently at room temperature and 77°K are about 600 and 400 Å, respectively.

(3) The main feature of the dislocation structures in stage I is the arrangement of large groups of primary dislocation aligned in a single slip plane or in a few closely spaced neighbouring slip planes. Most of the dislocations lying on closely spaced neighbouring slip planes take a form of dipole clusters.

(4) During the easy glide, a few twin bands appear at the front region of Lüders band-type deformation; and it takes place on the primary slip plane.

(Received February 20, 1976)

I. 緒 言

一般に、銅をベースとする *fcc* 合金単結晶の高濃度合金は、リュース型の変形を起こすことが知られており⁽¹⁾、これまでも高濃度合金の塑性変形に関する研究では、リュース型変形を扱ったものが多い^{(2)~(4)}。また最近、結晶塑性における不均一性がクローズアップされ、その代表的なタイプとしてこの種の変形機構が注目されている。中でもごく最近藤田ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾は、単一なり系および二重なり系の Cu-8 at% Al 合金単結晶を用いてリュース型変形のなり変形の様相となり系の関係について調べ、応力-歪曲線などマクロな現象となり帯の発達や構造との関係、さらにはリュース型の変形領域のフロントの働きなどに

ついて明らかにしている。また、北島ら⁽⁷⁾⁽⁸⁾は、中性子照射した Cu 単結晶が典型的なリュース型変形を示すことを示し、なり帯の分布と構造を詳しく調べ、この種の変形における歪速度依存性などさらに詳細な研究を行なっている。

ところで、リュース型の変形をするなり帯の観察は、従来は光学顕微鏡⁽⁴⁾と電子顕微鏡によるレプリカ法⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾が中心であったが、その後エッチピット法^{(11)~(13)}や透過電子顕微鏡^{(14)~(16)}による観察が同時に行なわれるようになり、なり帯の微細構造や転位組織などかなり明らかになってきている。しかしながら、これまでの *fcc* 高濃度合金におけるこれらの観察は Cu-Al^{(4)~(6)(10)~(15)}および Cu-Zn 合金⁽⁹⁾⁽¹⁶⁾に集中しており、他の合金系に関する報

* 大阪府立大学工学部(College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

** 大阪府立大学大学院(Graduate School, University of Osaka Prefecture, Sakai)