- (19) M. Pahutova and J. Čadek : *Acta Met.*, **17** (1969), 745.
 (20) N.N.Singh and C.R.Barrett : *Trans. Met. Soc. AIME*, **245** (1969), 2469.
 (21) R.M.Bonesteel and O.D.Sherby : *Acta Met.*, **14** (1966), 385.
 (22) C.R.Barrett and W.D.Nix : *Acta Met.*, **13** (1965), 1247.
 (23) 堀内 良, 吉永日出男 : 金属学会誌, **29** (1965), 351.
 (24) T.Hasegawa, Y.Ikeuchi and S.Karashima : *Metal Sci. J.*, **6** (1972), 78.
 (25) S.Takeuchi and A.S.Argon : *J. Mater. Sci.*, **11** (1976), 1542.
 (26) D.L.Holt : *J. Appl. Phys.*, **41** (1970), 3197.
 (27) M.R.Stuker and D.L.Holt : *Acta Met.*, **20** (1972), 569.
 (28) 当摩 建, 吉永日出男, 諸住正太郎 : 金属学会誌, **38** (1974), 170.
 (29) 当摩 建, 吉永日出男, 諸住正太郎 : 金属学会誌, **39** (1975), 621.
 (30) 吉永日出男, 当摩 建, 諸住正太郎 : 金属学会誌, **39** (1975), 626.
 (31) 吉永日出男, 当摩 建, 諸住正太郎 : 金属学会誌, **38** (1974), 826.
 (32) E.Orowan : *Proc. Phys. Soc.*, **52** (1940), 8.
 (33) J.C.M.Li : *Dislocation Dynamics*, Ed. by A.R. Rosenfield et al., McGraw-Hill, New York, (1968), 87.
 (34) 清水 遵 : 京都大学大学院修士論文, (1976).

溶融金 2 元合金系におけるスズの活量*

亀田 和夫** 坂入 専司** 吉田 芳男**

Kazuo Kameda, Senzi Sakairi and Yoshio Yoshida : Activities of Tin in the Liquid Gold Base Binary Alloy System. Activities of tin in liquid gold-tin alloys have been determined for $N_{\text{Sn}}=0.17\sim0.90$, over the temperature range of 944~1256 K, by the following E.M.F. method :

The activities of both components for the Au-Sn system demonstrate a considerable negative deviation from Raoult's law over the whole concentration range.

In the alloys with $N_{\text{Sn}}=0.30\sim0.80$, there are remarkable variations in partial enthalpy and entropy of tin with temperature, as discussed with reference to previous investigations. The reason for this is considered to be due to the ordered structure of the alloy which persists above the liquidus temperature.

These strongly temperature dependent anomalies are explained by the existence of AuSn, AuSn₂, AuSn₄-compound clusters in the melt.

With increasing temperature the clusters dissociate and the anomalies disappear. The effects of compound cluster formation in liquid alloys on thermodynamic properties are discussed.

In addition, other thermodynamic functions are calculated on the basis of the results obtained.

(Received April 12, 1977)

I. 緒 言

著者らは金属溶錬の基礎として, また溶融合金の性質を知るため, 溶融金属中における金の挙動, ならびに, 溶融金中における各種金属元素の挙動について, 熱力学的研究を行ってきた^{(1)~(3)}. 金系合金の熱力学的資料は充分に蓄積されているとはいえないのでデータの蓄積が望まれる. 本報では金-スズ系合金について, 起電力法による活量測定を行った結果について報告する.

従来の報告としては, Kleppa⁽⁴⁾ および Petot ら⁽⁵⁾ の

LiCl-KCl 系電解質を用いた起電力測定値があり, Kleppa は 693~923 K の低温で, また Petot らは 653~1323 K の広範囲な温度にわたってそれぞれ活量を測定している. Petot らは N をモル分率とすると $N_{\text{Sn}}=0.30\sim0.65$ の範囲では起電力の温度勾配に異常が認められ, これは固体において存在する化合物の影響が液体においてもクラスターとして影響があると考えている. また Kleppa⁽⁶⁾ および Jena ら⁽⁷⁾, 板垣ら⁽⁸⁾ はカロリメトリーにより溶解熱を測定しており, 723 K における Kleppa および Jena らの値は一致している. Jena らは 548~723 K の温度範囲で溶解

** 岩手大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka)

* 溶融金合金に関する熱力学的研究 (第 4 報)

熱を測定し、溶解熱の温度依存性がかなり大きいことを確認している。この温度依存性は混合熱に換算すると 50 K あたり約 418.6 J に相当し、高温ほど混合熱の絶対値は小さくなっている。

また Waghorne ら⁽⁹⁾は溶融金-スズ系合金の X 線回折の測定を行っており、Au-Sn 原子間には液体でも固体の場合に類似した非常に強い相互作用が広い組成範囲にわたり存在すると考えている。

II. 実験方法

金塩化物とスズ塩化物の生成自由エネルギーの間に相当差があることを利用して、次のような可逆濃淡電池を構成して、その起電力を測定した。

次式により起電力 E から合金中のスズ成分の活量 a_{Sn} を求めることができる。

$$\Delta \bar{G}_{\text{Sn}} = RT \ln a_{\text{Sn}} = -2FE \quad (2)$$

ここで $\Delta \bar{G}_{\text{Sn}}$ はスズの部分モル自由エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、またスズイオンの原子価は 2 価が安定に存在することが塩化物の生成自由エネルギーのデータから確かめられた。実験装置および方法は前報⁽⁹⁾に述べたものとほとんど同じなので詳細については省略する。実験装置は内径 45 mm の透明石英管内に電池を組み、これをカンタル炉中において PID 方式による温度制御系を用いて ± 0.5 K に制御する。ガスは精製乾燥したアルゴンを用いた。合金試料は 99.99% の金、99.999% のスズを洗浄乾燥してから細片にして用いた。支持塩は SnCl_2 の蒸気圧がやや高いため次のような方法で作成した。まず特級試薬の NaCl と KCl のモル比 1:1 の混合物を 973 K で 4 h 真空溶解後急冷し粉砕してデシケータ中に保管する。この NaCl, KCl 共晶塩に特級試薬の $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SnCl_2 として 96.0% 以上) から作成した SnCl_2 を約 6 wt% 加え、充分混合してから 473 K で 20 h 真空脱水してのち、洗浄アルゴンガス雰囲気中に切り替え、773 K で 4 h 加熱し、共晶塩に SnCl_2 を溶融浸透させた。

冷却後再び粉砕してデシケータ中に保管し、これを電解質として使用した。次に電池を組立てて密閉し、473 K で

24 h 真空脱水し、その後アルゴンガスに切り替えてから昇温し、所定温度に保ち、起電力が充分安定するのを確かめてから測定を行った。944~1256 K の温度範囲では起電力の安定性は非常に良好で、種々の温度について昇温あるいは降温後平衡に達せしめた測定値は同一直線または 2 次曲線上にプロットされ、再現性も良好であったが、1256 K 以上になると測定値にバラツキがみられた。

III. 実験結果および考察

1. 溶融金-スズ系合金の活量

まず、溶融純スズを両極として起電力を測定したが、同じ温度における測定値の繰り返しの公算誤差を加えて測定結果を示すと、973 K の場合 0 ± 0.023 mV、1223 K の場合 0 ± 0.034 mV 程度であり、これを電位ゼロと考えても差支えないことが確かめられた。測定した起電力と温度の関係を Fig. 1 に、また起電力と温度の関係を各組成について、次式のような直線または 2 次曲線で示されるとして計算した結果が Table 1 である。

$$E = a + bT \quad \text{または} \quad E = a + bT + cT^2 \quad (3)$$

ここで a, b, c は定数である。起電力と温度とは $N_{\text{Sn}} =$

Fig. 1 Plots of E.M.F. values vs temperature for Au-Sn System.

Table 1 Temperature dependence of E and dE/dT for liquid Au-Sn alloys relative to pure liquid tin.

N_{Sn}	$E^* = a + bT, E^* = a + bT + cT^2$	$dE/dT \times 10^5 (\text{V/K})$
0.900	$E = 1.263 \times 10^{-3} + 0.425 \times 10^{-5} T \pm 0.071 \times 10^{-3}$	0.425
0.800	$E = 2.274 \times 10^{-3} + 1.150 \times 10^{-5} T \pm 0.030 \times 10^{-3}$	1.150
0.700	$E = 22.076 \times 10^{-3} - 0.536 \times 10^{-5} T + 10.120 \times 10^{-9} T^2 \pm 0.085 \times 10^{-3}$	$-0.536 + 2.024 \times 10^{-3} T$
0.601	$E = 43.427 \times 10^{-3} - 1.350 \times 10^{-5} T + 16.667 \times 10^{-9} T^2 \pm 0.148 \times 10^{-3}$	$-1.350 + 3.333 \times 10^{-3} T$
0.500	$E = 73.730 \times 10^{-3} - 3.024 \times 10^{-5} T + 30.522 \times 10^{-9} T^2 \pm 0.132 \times 10^{-3}$	$-3.024 + 6.104 \times 10^{-3} T$
0.399	$E = 121.915 \times 10^{-3} - 4.941 \times 10^{-5} T + 45.053 \times 10^{-9} T^2 \pm 0.175 \times 10^{-3}$	$-4.941 + 9.011 \times 10^{-3} T$
0.300	$E = 103.550 \times 10^{-3} + 6.960 \times 10^{-5} T \pm 0.213 \times 10^{-3}$	6.960
0.231	$E = 133.932 \times 10^{-3} + 9.019 \times 10^{-5} T \pm 0.120 \times 10^{-3}$	9.019
0.169	$E = 180.984 \times 10^{-3} + 10.237 \times 10^{-5} T \pm 0.032 \times 10^{-3}$	10.237

E^* in V : T in K

0.17~0.30 および 0.80~0.90 の範囲では直線関係にあるが、0.40~0.70 の範囲ではわずかながら温度の上昇とともに起電力の温度勾配が増加している。また、いずれの場合も温度の上昇とともに起電力が増し、その勾配は合金中のスズの含有率が増加するにつれて減少している。Fig. 2 は $N_{\text{Sn}}=0.40\sim0.70$ の組成範囲の起電力の目盛を少し拡大したものである。この図から Fig. 1 の場合よりも温度上昇による起電力の温度勾配の増加の様子が幾らかはつきりわかる。この合金系について Petot らは LiCl-KCl 系電解質を用いて 653~1323 K の広範囲の温度にわたって起電力を測定しており、 $N_{\text{Sn}}=0.30\sim0.65$ の組成範囲では起電力の温度勾配に本実験と同様な異常が認められることを報告している。Table 1 に示した精度は直線または 2 次曲線のまわりの測定値のバラツキを公算誤差で示したものである。

Fig. 2 Electromotive force vs temperature for four representative Au-Sn alloys.

スズの活量は式(2)により算出し、さらに金の活量は次の Gibbs-Duhem の積分式に基づいて算出した。

$$\ln \gamma_{\text{Au}} = -\alpha_{\text{Sn}} N_{\text{Sn}} N_{\text{Au}} - \int_{N_{\text{Au}}=1}^{N_{\text{Au}}=N_{\text{Au}}} \alpha_{\text{Sn}} d N_{\text{Au}} \quad (4)$$

但し、 γ は活量係数、 $\alpha_{\text{Sn}} = \ln \gamma_{\text{Sn}} / (1 - N_{\text{Sn}})^2$

Fig. 3 に 973 K および 1223 K におけるスズの α 関数 α_{Sn} を示す。 α 関数は傾斜した曲線を示し、正規溶液的挙動をするとはいえない。この曲線の式を次のような 2 次式と仮定する。

$$\alpha_{\text{Sn}} = A + B N_{\text{Au}} + C N_{\text{Au}}^2 \quad (5)$$

これを式(4)に代入して計算すると、次のように金の α 関数 α_{Au} が求められる。

$$\alpha_{\text{Au}} = A + B(3/2 - N_{\text{Sn}}) + C(2 - 8/3 N_{\text{Sn}} + N_{\text{Sn}}^2) \quad (6)$$

Fig. 3 Alpha function (α_{Sn}) of tin for liquid Au-Sn alloys.

式(5)、(6)により 973, 1223 K についてスズと金それぞれの α 関数を計算すると次のようになる。

973 K の場合

$$\alpha_{\text{Sn}} = -7883 - 12397 N_{\text{Au}} - 16799 N_{\text{Au}}^2 \text{ (J/mol)} \quad (7)$$

$$\alpha_{\text{Au}} = -60078 + 57195 N_{\text{Sn}} - 16799 N_{\text{Sn}}^2 \text{ (J/mol)} \quad (8)$$

1223 K の場合

$$\alpha_{\text{Sn}} = -6293 - 9665 N_{\text{Au}} - 14648 N_{\text{Au}}^2 \text{ (J/mol)} \quad (9)$$

$$\alpha_{\text{Au}} = -50087 + 48727 N_{\text{Sn}} - 14648 N_{\text{Sn}}^2 \text{ (J/mol)} \quad (10)$$

973, 1223 K におけるスズの活量は式(2)により、また金の活量は式(8)、(10)によりそれぞれ計算し、スズおよび金の活量と組成の関係を Fig. 4 に示した。

この図で見るように、この系の両成分の活量はラウール則から著しく負に偏倚し、中間化合物の有る系の特性が顕著に見られる。本合金系には $\beta, \zeta, \gamma, \text{AuSn}, \text{AuSn}_2, \text{AuSn}_4$ といった多くの中間化合物が存在しており、成分の活量が著しい負の偏倚を示すのは、これらの中間相の影響が熔融合金においてもクラスターなどの形で、非常に強く残っているものと考えられる。また、活量の温度依存性は温度上昇とともにラウール則に近づくという活量の一般的傾向との一致を示した。Fig. 5 は Kleppa⁽⁴⁾、Petot ら⁽⁵⁾、本実験のスズの活量をそれぞれ 873, 1183, 1223 K につい

Fig. 4 Activity curves in the Au-Sn system.

Fig. 5 Activity curves in the Au-Sn system.

—x— O.J.Kleppa (873 K)
 ---△--- C.Petot et al. (1183 K)
 —○— This study (1223 K)

て示してある。これら3つの値ともそれぞれラウール則より著しく負に偏倚している。また本実験値と Petot らの値は非常によく一致しており、Kleppa の値も温度差を考慮すると本実験値とよく一致がみられる。

2. その他の熱力学的諸量の導出

測定した起電力値から熱力学的諸量を導いた。まず、1223 K における混合自由エネルギーを Fig. 6 に示す。 ΔG^{id} に比べて ΔG は負の値が大きく、金とスズは混合しやすいことがわかる。ピーク値は $N_{Sn}=0.45$ において -20.75 KJ/mol である。Fig. 7 は 973, 1073, 1223 K におけるスズおよび金の部分モル混合熱 $\Delta \bar{H}_{Sn}$, $\Delta \bar{H}_{Au}$ を示す。

Fig. 6 Free energy of mixing in the liquid Au-Sn system (1223 K).

このように $N_{Sn}=0.30 \sim 0.80$ では $\Delta \bar{H}_{Sn}$ に温度依存性があり、高温ほどその絶対値は小さくなっている。また $\Delta \bar{H}_{Au}$ は $\Delta \bar{H}_{Sn}$ を Gibbs-Duhem 式により積分して求めた。 $\Delta \bar{H}_{Au}$ は $N_{Sn}=0.56$ 附近より金側ではわずかながら高温ほどその絶対値は大きい、 $N_{Sn}=0.56$ 附近で交差して、これよりスズ側では高温ほどその絶対値は小さくなっている。このような傾向は 873~1223 K について Petot らのデータから著者らが計算した結果にも見られる。

Fig. 8 は混合熱であるが、973, 1073, 1223 K の値を示す。このように $N_{Sn}=0.30$ よりも高スズ側では混合熱に温度依存性があり、高温ほど混合熱の絶対値は小さい。

Fig. 9 も混合熱であるが、Jena ら、板垣らのカロリメ

Fig. 7 Partial molar heats of mixing in the molten Au-Sn system.

Fig. 8 Heats of mixing in the molten Au-Sn system.

トリーによる値および Petot らと本実験の起電力法による値を併せて示した。723 K における Kleppa⁽⁶⁾ のカロリメトリーによる値は Jena らの値と一致しているので省略した。Jena らは 548~723 K の温度範囲で溶解熱を測定し、溶解熱の温度依存性がかかなり大きいことを確認しており、また Petot らのデータから 873~1223 K について著者らが計算した結果でも $N_{\text{Sn}}=0.30$ よりも高スズ側の組成範囲では高温ほど混合熱の絶対値が小さくなることが確認され、Fig. 8 に示した本実験の結果と傾向が一致した。これら 4 つの値はそれぞれ高温ほど混合熱の絶対値が小さくなっており、Jena ら、板垣らのカロリメトリーによる値はほぼ妥当な実験値であることがわかるとともに、本実験値も間接測定ながらほぼ妥当な値と考えられる。Fig. 10 に本実験および板垣らの ξ 関数を示す。このように 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 subregular solution 的な挙動をすると思われる。

Fig. 9 Heats of mixing in the molten Au-Sn system.

— A.K. Jena (By calorimetry : 723 K)
 - - - C. Petot et al. (By galvanic cell : 1183 K)
 - · - K. Itagaki et al. (By calorimetry : 1373 K)
 — This study (1223 K)

Fig. 10 ξ function in liquid Au-Sn alloys.

Fig. 11 は 973~1223 K の温度範囲におけるスズの過剰部分モルエントロピー $\Delta S_{\text{Sn}}^{\text{XS}}$ を示す。このように $N_{\text{Sn}}=0.30 \sim 0.80$ では $\Delta S_{\text{Sn}}^{\text{XS}}$ の値に温度依存性があり、低温ほどその値は小さくなることがわかる。 $\Delta S_{\text{Sn}}^{\text{XS}}$ について Petot らのデータから 873~1223 K について計算した結果でも同様の傾向がみられる。Fig. 12 に本実験および Petot らの過剰エントロピー ΔS^{XS} の温度依存性を示す。本実験および Petot らの結果とも、低温になるにしたがって過剰エントロピー曲線に特定の組成において階段状の変化が認められるようになる。竹内ら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾は溶融銅、銀 2 元合金系の混合熱測定に関連し、クラスターが存在する場合について統計熱力学的計算を行なうことによって巧みに実験結果を説明しているが、この際エントロピーがクラスターの多い組成でくぼみを生ずるべきことを指摘している。†本合金系にお

Fig. 11 Excess partial molar entropies in the liquid Au-Sn system.

Fig. 12 Excess entropies of mixing in the liquid Au-Sn system.

† 金合金の場合、高い金組成側の電子化合物の影響だけでなく、低い金組成側の AuX , AuX_2 , AuX_4 の影響が融体中に残存するものと考えられる⁽⁸⁾。

いて認められる変化もほぼ AuSn , AuSn_2 , AuSn_4 などの中間化合物の存在する組成位置とほぼ一致しており, これらの化合物はかなり安定なものと思われ, その性質が融体においてもクラスターとして残っているものと推察される。

銅-スズ系合金⁽¹²⁾でも相似した特異性を示しており, これも固体合金における電子化合物の性質が融体に至ってもクラスターとして残っているためと推察される。

Waghorne らは金-スズ系合金融体の X 線回折の測定を行っており, $N_{\text{Sn}}=0.25\sim0.50$ の組成範囲では (1) 回折図形の主ピーク位置が純粋金融体よりも高回折角側に移動していること, (2) 回折図形から計算した動径分布関数が, 最近接原子間距離として NiAs 型結晶構造を有する $N_{\text{Sn}}=0.50$ 固体合金の Au-Sn 原子間距離 0.284 nm に極めて近い $r_1=0.285$ nm を与えることなどから, Au-Sn 原子間には融体でも固体の場合に類似した非常に強い相互作用が広い組成範囲にわたり存在すると考えている。

以上のことから, 本実験および他の研究者らのデータ^{(5)~(7)}から, 金-スズ系合金の混合熱に広範囲な温度にわたり温度依存性があり, 高温ほど混合熱の絶対値が小さくなっている。また低温になるにしたがって AuSn , AuSn_2 , AuSn_4 などのかなり安定と思われる中間化合物の存在する特定組成の ΔS^{XS} に階段状の変化が認められることから, 金-スズ系合金の場合も固体合金におけるこれらの中間化合物の性質が融体に至ってもクラスターなどの形で広範囲にわたり残存しており, その影響は溶融合金の温度が低いほど大きいものと推察される。

IV. 結 言

溶融金-スズ系合金の活量を初めとする熱力学的諸量を起電力法によって求めた結果, 次のようなことが明らかとなった。

(1) 組成範囲 $N_{\text{Sn}}=0.17\sim0.90$, 温度範囲 944~1256 K で起電力の測定を行ったが, この測定温度範囲内では起電力の安定性は非常に良好で再現性もあった。起電力と温度の関係は $N_{\text{Sn}}=0.17\sim0.30$ および $0.80\sim0.90$ の範囲では 1 次式, $N_{\text{Sn}}=0.40\sim0.70$ の範囲では 2 次式で示された。

(2) 両成分の活量は全組成にわたりラウール則から著し

く負に偏倚し, 中間相のある系の特性が顕著にみられた。また活量は温度上昇とともにラウール則に近づくという活量の一般的傾向と一致した。

(3) 混合自由エネルギーは ΔG^{id} に比べて負の値が著しく大きく, ピークの値は 1223 K の場合, $N_{\text{Sn}}=0.45$ において -20.75 kJ/mol を示した。

(4) 混合熱は負の値が大きく, 発熱を示し, $N_{\text{Sn}}=0.30$ よりも高スズ側では混合熱に温度依存性があり, 高温ほど混合熱の絶対値は小さくなっている。また, 他の研究者のデータからも, 548~1327 K の広範囲の温度における直接, 間接の測定で混合熱の温度依存性が認められた。

(5) 過剰エントロピは低温になるにしたがって AuSn , AuSn_2 , AuSn_4 といったかなり安定と思われる中間相の存在する特定の組成において階段状の変化が認められることから, 固体合金におけるこれら中間相の性質が融体になってもクラスターなどの形で広範囲にわたり残存しており, その影響は溶融合金の温度が低いほど大きいものと推察される。

本研究を行うにあたり御指導を賜った東北大学工学部阿座上竹四教授の厚意に心から謝意を表する。

文 献

- (1) 亀田和夫, 阿座上竹四, 亀田満雄: 金属学会誌, **38** (1974), 434.
- (2) 亀田和夫, 坂入専司, 吉田芳男: 金属学会誌, **40** (1976), 387.
- (3) 亀田和夫, 阿座上竹四: 金属学会誌, **40** (1976), 1087.
- (4) O. J. Kleppa: J. Am. Chem. Soc., **72** (1950), 3346.
- (5) C. Petot and G. Petot-Ervas: Phys. Chem. Liq., **3** (1972), 13.
- (6) O. J. Kleppa: J. Phys. Chem., **60** (1956), 858.
- (7) A. K. Jena and J. S. Li. Leach: Acta Met., **14** (1966), 1595.
- (8) 板垣乙未生, 矢沢 彬: 金属学会誌, **35** (1971), 389.
- (9) R. M. Waghorne, V. G. Rivlin and G. I. Williams: Adv. Phys., **16** (1967), 215.
- (10) 竹内 栄, 植村 治, 池田 晋: 金属学会誌, **8** (1973), 834.
- (11) 矢沢 彬: 金属学会会報, **9** (1970), 839.
- (12) 阿座上竹四, 矢沢 彬: 日本鉱業会誌, **86** (1970), 377.