

共晶系液体合金の物性研究の問題点ならびに

26.1 at% Pb-Sn 液体合金の密度と電

気抵抗

大阪大学工学部 森 田 善一郎

足 立 彰

最近合金液体に関する諸物性測定から，それら物性値の挙動と合金特性との関連性ならびにその液体構造に関する知見が得られつつある。たとえば固体化合物を生成するような合金系では，液体状態においてもその化合物組成のところで物性値の組成依存に anomaly を生じ，液体構造に何らかの特異性を有することがしばしば報告されている。つまりこのような合金系では，一般に液体状態においても異種原子（イオン）間の相互作用が大であり，熱力学的にも“Raoult negative”な特性を有するはずである。一方共晶特性を有する合金系では，一般に“Raoult positive”な熱力学的特性を示すことが知られており，このような合金系の液体状態における性質や構造についても種々研究されてはいるが，結論的には前者ほど明確でないようである。

この面における一つの特異な研究として Kumar ら<sup>1)</sup>のものがある。彼らは“Raoult positive”および“Raoult negative”な特性を有す

る例としてそれぞれPb-Sn およびCu-Al 系液体合金をえらび、分子論的立場からそれら合金系における“clustering”を、遠心分離法により実験的に示唆し、それらの諸物性との関連性について一つの推論を試みている。こゝで彼らの結論にみられる思想は、少くともこれら両液体合金の共晶あるいは金属間化合物組成では、融点直上からある温度範囲内で前者では同種、後者では異種原子のclusterが安定に存在するという事実を一つの大胆なる仮定として、液体合金系に一般化することにあるように思われる。Kumarらのこのようなapproachにはかなり多くの問題点が含まれているが、いずれにしてもこの結論は、今後さらに種々の合金系における諸物性が正確に測定され、多くの実験事実にもとずいてなされるべきであろう。

さてPb-Sn 系合金は前述のように代表的な共晶系に属するが、全組成範囲にわたり融点が低く、液体状態における諸性質測定が比較的容易であるという技術上の見地ならびにその実用的見地から、従来多くの測定がなされてきた。しかしそれらの結果は、たとえば密度、粘性、電気抵抗などの測定にみられるように、どちらかといえば諸物性の組成および温度に対する変化が単調でなく、主として共晶組成におけるanomalyを強調するものと、それら諸物性の単調な変化から共晶組成における異常を否定する立場のものに大別される。前者に属するものとしては、たとえばToye and Jones<sup>2)</sup>, Roll and Fees<sup>3)</sup>, Fisher and Phillips<sup>4)</sup>らのものがあり、また後者に属するものとしては竹内、池田<sup>5)</sup>, Adams and Leach<sup>6)</sup>, さらに最近のThresh Crawley and White<sup>7)</sup>, Thresh and Crawley<sup>8)</sup>らのものがある。もし前者の立場であれば、前述のKumarらの説を一応肯定的なものとして評価する余地は残されるが、後者が事実であるとするならば、少くともKumarらのPb-Sn系共晶組成液体合金におけるclusteringについての考え方は否定されるかあるいは否定されないまでもはなはだ疑わしいものといわねばなるまい。このような問題の解明は、やはり上述の問題意識のもとに従来の研究結果を再検討し、そこで見落されていると思われる諸点を中心に、精度の高い測定を綿密に行なうことによって始めて可能となるであろう。

ところで著者らも現在かゝる立場でPb-Sn系液体合金の密度、粘性、電気抵抗、表面張力などの測定を実施しているが、最近得た共晶組成液体合金

の密度および電気抵抗に関する測定結果をここに紹介したい。

密度測定は最大泡圧法 (maximum bubble pressure method) による液体金属の密度測定精度の向上に関する研究の一環としてなされたもので、この方法により Pb-Sn 系液体合金の密度を全組成範囲、融点～約 700°C の温度範囲において測定した。その結果、従来の測定値にほぼ近い密度値が得られたが、たゞ共晶組成 (26.1 at %Pb) においては、密度の温度依存性に従来の測定においてみられないような直線関係からのずれが約 400～450°C にかけてみられた。その結果を Fig. 1 に示す。著者らはこの異常がこの合金の本質的な特性によるものか、あるいは測定誤差によるものかを明確にする目的で、同一試料の密度ならびに浮力をアルキメデス法により測定した。その結果、Fig. 1 に示すように、約 430～460°C において密度の温度依存性が変化し、それに対応して浮力値の温度依存性も Fig. 2 に示すように変化することが認められた。この共晶組成における密度の温度依存性の異常は、従来の諸測定ではまったく認められていない。また著者らが密度より求めた Pb-Sn 系液体合金の isothermal molar volume においても、Fig. 3 に示すように加性からの偏位が一様でなく、共晶組成において特異な変化を示している。このことは、Pb-Sn 系を regular solution とみなし、共晶組成異常の存在を否定的に思考している Thresh<sup>7)</sup> の結果とはまったく内容を異にしている。Thresh らはまた前述のように粘性測定結果からもこのことを強調しているが、著者らの立場から考えるならばむしろ Fig. 4 に示す Fisher<sup>4)</sup> の粘性測定結果と関連があるように思われ、彼らの粘性値が Andrade の関係をずれる温度が著者らの密度値の異常温度とほぼ対応しているのはきわめて興味深い。このような現象が前述の Kumar<sup>1)</sup> や Ubbelohde<sup>9)</sup> らが指摘しているような clustering あるいは pre-freezing 現象と同一の内容のものか否か、このあたりの説明が今後の一つの課題となるであろう。

一方著者らは、同共晶組成液体合金の電気抵抗を直流四端子法で約 250～500°C の温度範囲にわたり測定し、Fig. 5 に示すような結果を得た。すなわち結果は大体において Adams<sup>6)</sup> の結果とよく一致し、また電気抵抗の温度依存性も厳密には全測定温度範囲にわたって一様ではないが、測定精度

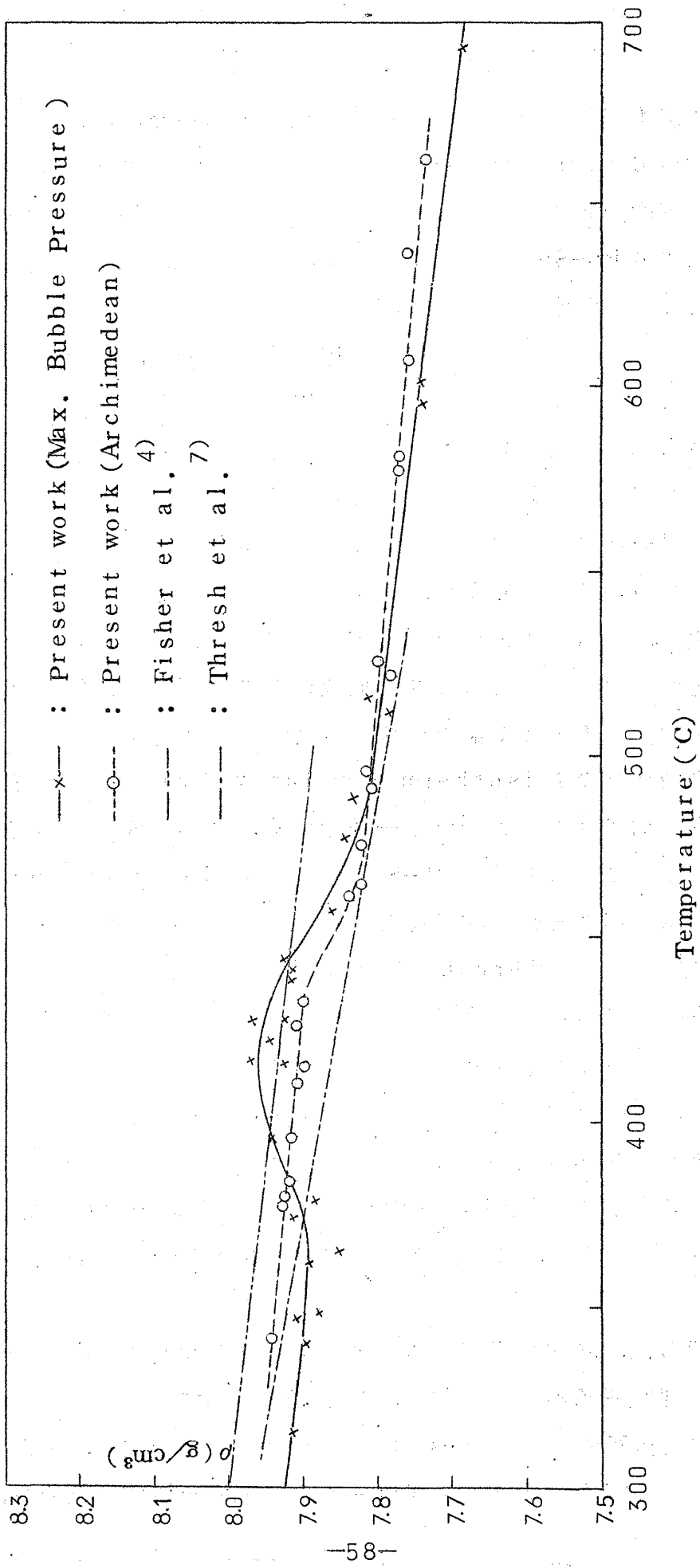


Fig.1 Density of liquid 26.1 at % Pb-Sn alloy

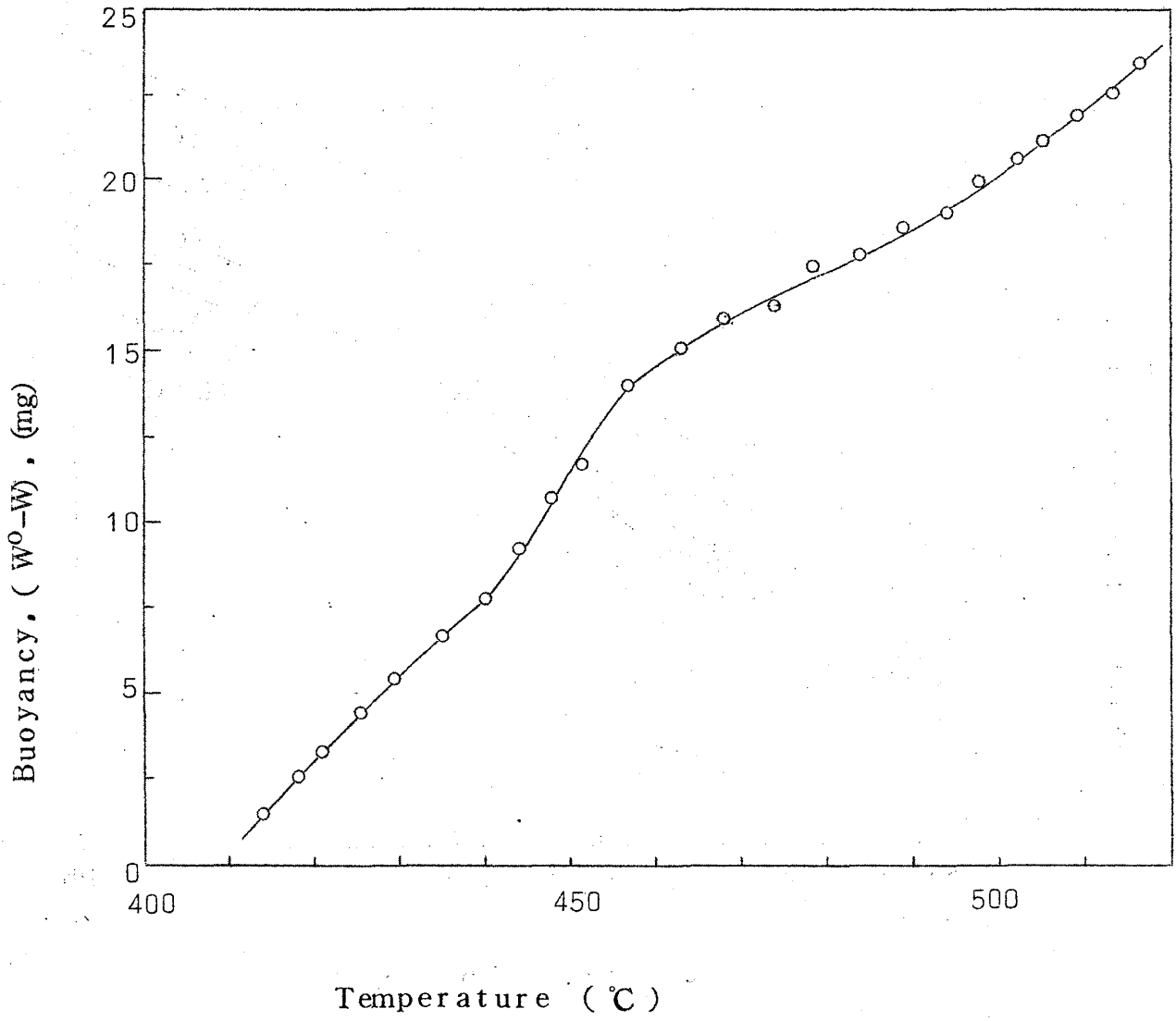


Fig.2 Buoyancy of sinker in liquid 26.1 at % Pb-Sn alloy

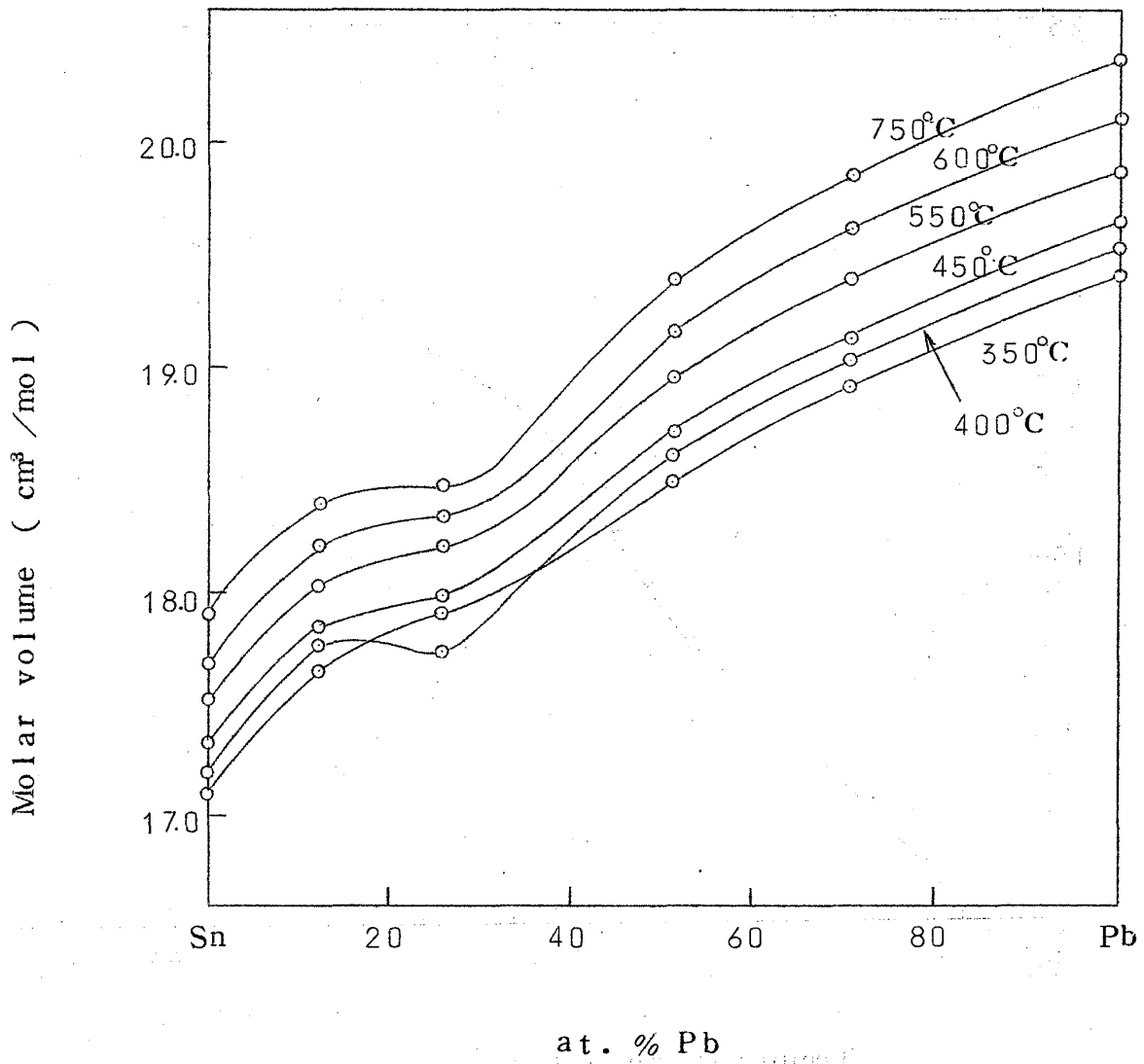


Fig.3 Molar volume of liquid Pb-Sn alloys

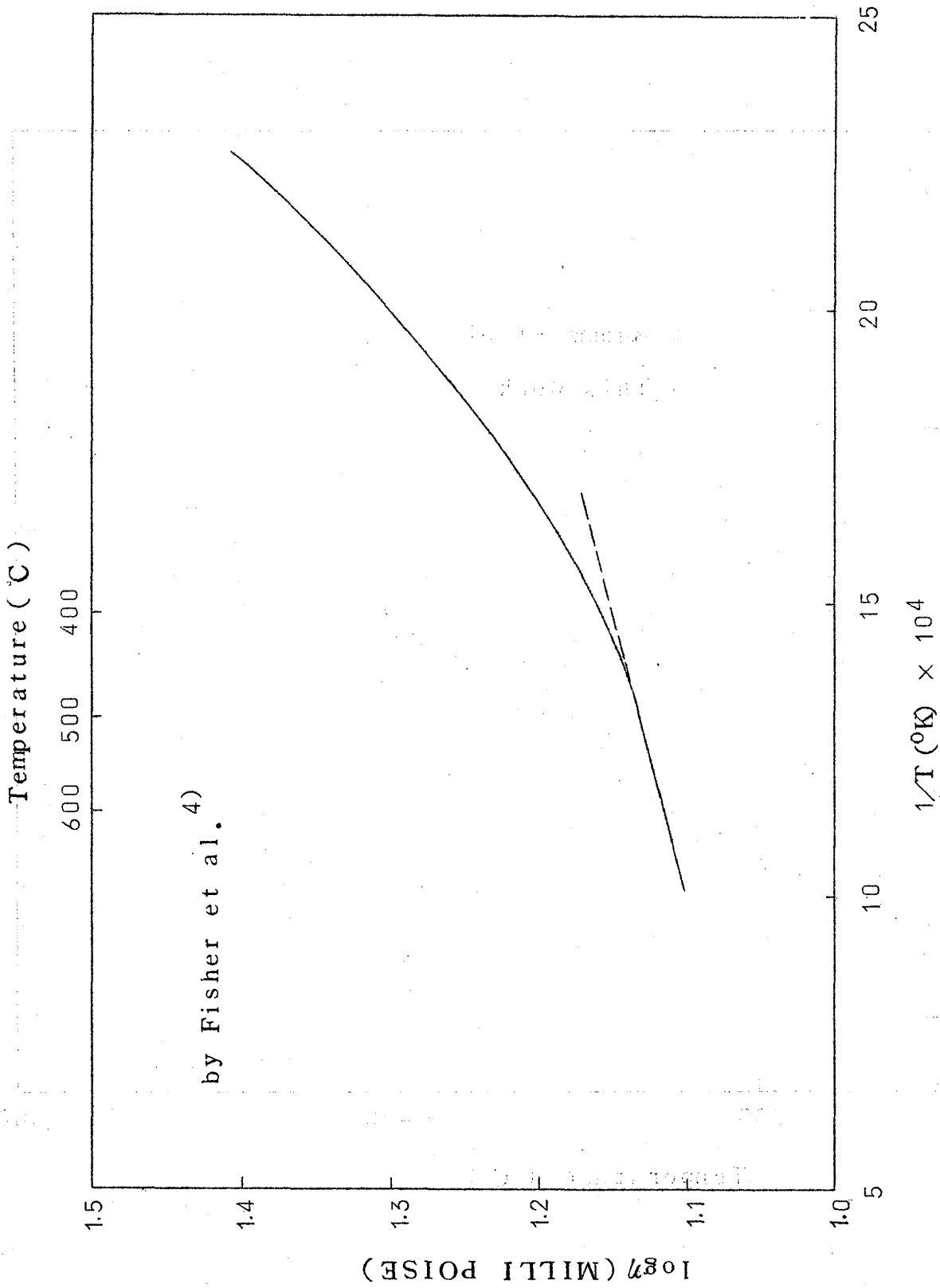


Fig.4 Viscosity coefficient of liquid 26.1 at % Pb-Sn alloy

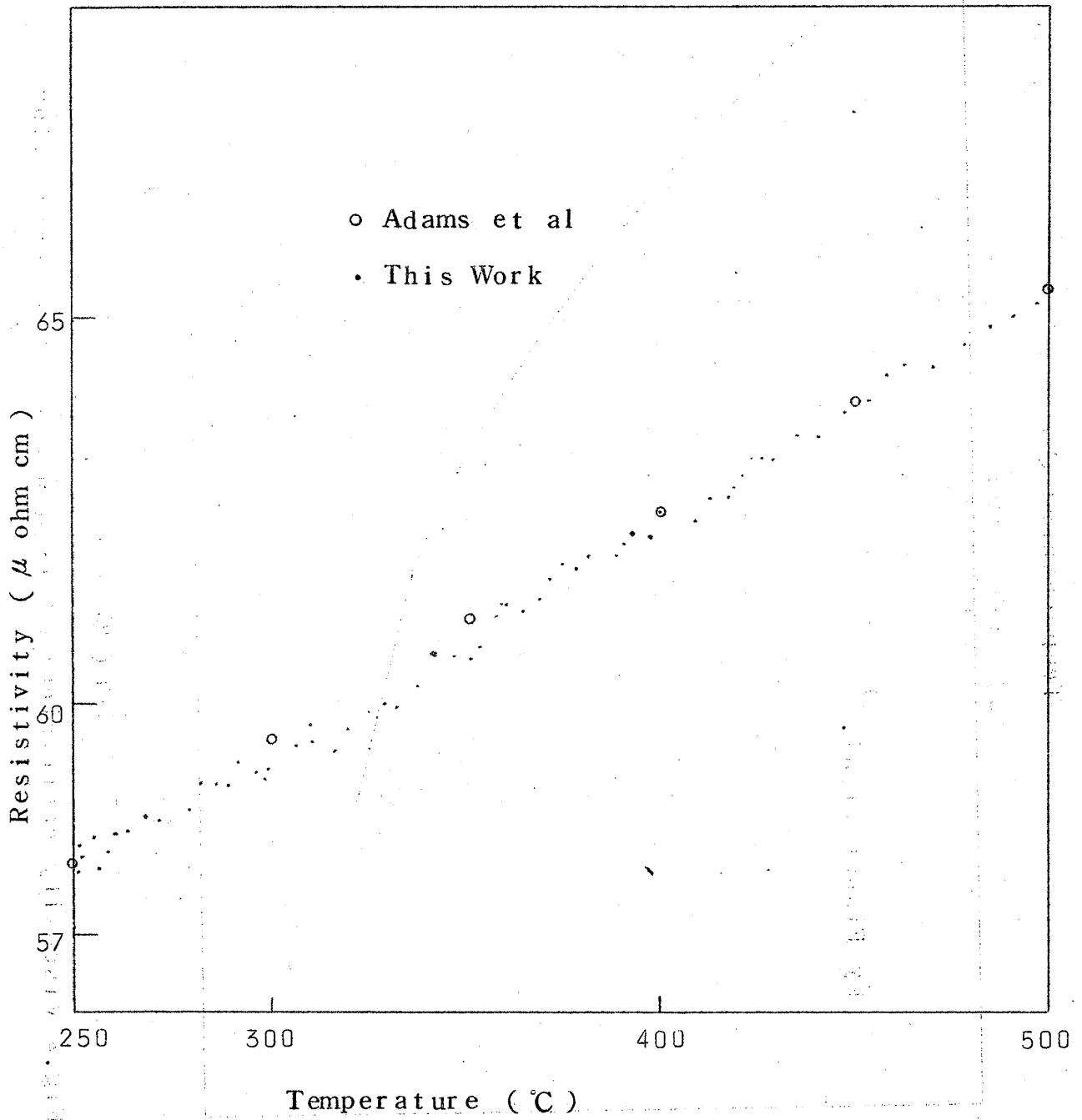


Fig.5 Electrical resistivity of liquid 26.1 at.%  
Pb-Sn alloy



を考慮してほぼ直線と近似してさしつかえないように思われ、結論的には、この測定においては密度の場合のような400~460℃の温度範囲での異常な認められなかったことになる。

著者らはPb-Sn系共晶液体合金に関し以上のような密度および電気抵抗の測定結果を得ているが、現状ではデータもまだまだ不十分であり、その性質を断定することはできない。したがってこゝではこのような測定結果の紹介にとどめ、現在著者らが実施または計画している表面張力および粘性測定結果が明らかとなった時点で、本合金系の性質を総合的に考察したい。

## 文 献

- 1) R. Kumar, M. Singh and C. S. Sivaramakrishnan: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p.1219.
- 2) T. C. Toye and E. R. Jones: Proc. Phys. Soc., 71 (1958), p. 88.
- 3) A. Roll and G. Fees: Z. Metallkunde, 51 (1960), p. 540
- 4) H. J. Fisher and A. Phillips: Trans. AIME, 200 (1954), p.1060
- 5) 竹内, 池田: 日本金属学会誌, 32 (1968), p.607
- 6) P. D. Adams and J. S. Leach: Phys. Rev., 156, (1967), p.178
- 7) H. R. Thresh, A. F. Crawley and D. W. G. White: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968) p.819
- 8) H. R. Thresh. and A. F. Crawley: Metallurgical Transaction, 1 (1970) p.1531.
- 9) E. Mctoughlin and A. R. Ubbelohde: Trans. Faraday Soc., 56 (1960), p. 988