

が存在し, この差異は融点から 70°C の範囲で履歴現象を示すことがX線と粘性の測定より明らかになった。

- (1) R.E.Kruh, G.T.Clayton, C.Head and G.Sandlin : Phys. Rev.,
129 (1963), 1479.
- (2) V.G.Rivlin, R.M.Waghorue and G.I.Williams : Phil.Mag.,
13 (1966), 1169.
- (3) P.J.Black and J.A.Cundall, Acta Cryst., 18 (1965), 807.
- (4) R.Kaplow, S.L.Strong, and B.L.Averbach Phys.Rev.,
138 (1965), A1336.
- (5) C.N.J. Wagner, H. Ocken and M.L.Jashi; Z.Natwforschung,
a20 (1965), 325.

貴金属合金の混合熱

東北大金研 竹内 栄
植村 治

Ag, Cu の貴金属と In, Sn, Sb 等の多価金属との二元合金は固体状態に於いて, 種々の電子化合物を作る。液体状態に於いても電子化合物の存在する組成附近でいろいろな物理的性質, 例えば密度電気抵抗率等通常自由電子近似では説明できない興味深い異常性が見出されている。更にX線回折等の構造解析の研究についても, 例えばCu-Sn合金系ではmain peakがdouble peakとして現れ, 通常の合金系とは異った構造をとることが知られている。これらの挙動に対して, 各方面からいろいろな考察がなされているが固体状態で存在

する電子化合物と何らかの関係をもつ short range order の化合物が液体状態で存在しているものと考えれば, 対応する組成で混合熱 ΔH が鋭い発熱の山をとることが期待される。

本研究ではこれらの合金系の異常性をエネルギー的な立場で検討を加えるために, 液体状態における Ag-Sn 系, Ag-Sb 系, Cu-In 系, Cu-Sn 系, Cu-Ge 系の ΔH の測定を行ったがその結果について報告する。これらの合金系はいずれも固体状態で各種の電子化合物を有する。実験方法は等温, 示差式の熱量計を用い, ニュートンの冷却則によって, 熱変化 ΔT を求め ΔH を算出した。5つの合金系のうち, Ag-Sn系, Ag-Sb系, Cu-Sn系の結果を Fig.1, Fig.2 に示す。なお Fig1 の Ag-In系の ΔH は Itagaki-Yazawa⁽¹⁾ の結果を引用した。得られた結果を総括すると,

- (1) 固体状態で電子化合物が存在する組成で ΔH の鋭い発熱の山が見られる。
- (2) Cu を含む二元合金系の方が, Ag を含む合金系より ΔH の発熱成分が大きい。
- (3) Fig1 で見る如く, 1 価の Ag に対して同じ第 5 周期に属する価 In, 4 価 Sn, 5 価 Sb の合金系の ΔH は多価金属の原子価が大きくなるにつれ, ΔH の発熱成分が減少し, 吸熱成分が増加し, 更に発熱の山に対応する合金組成は順序よく, Ag 側にずれている。従ってこれらの合金系の異常性は周期律表, 特に原子価の効果に強く影響されているものと思われる。

なお, Ag-Ge系に対しても ΔH 及び帯磁率 χ の測定を試みた。この合金系は 22-23 at%Ge で metastable の電子化合物の存在⁽²⁾ が見つけられているだけで単純な共晶型であるにも拘らず, 15 at%Ge 濃度で ΔH , χ とともに同様の異常性が見られた。

今後は更に Cu-Sb 系, Cu-Bi 系等の ΔH を測定し, 他の性質と比較しながら, 液体状態での Ag. 及び Cu 系の異常性について明らかにして行きたい。

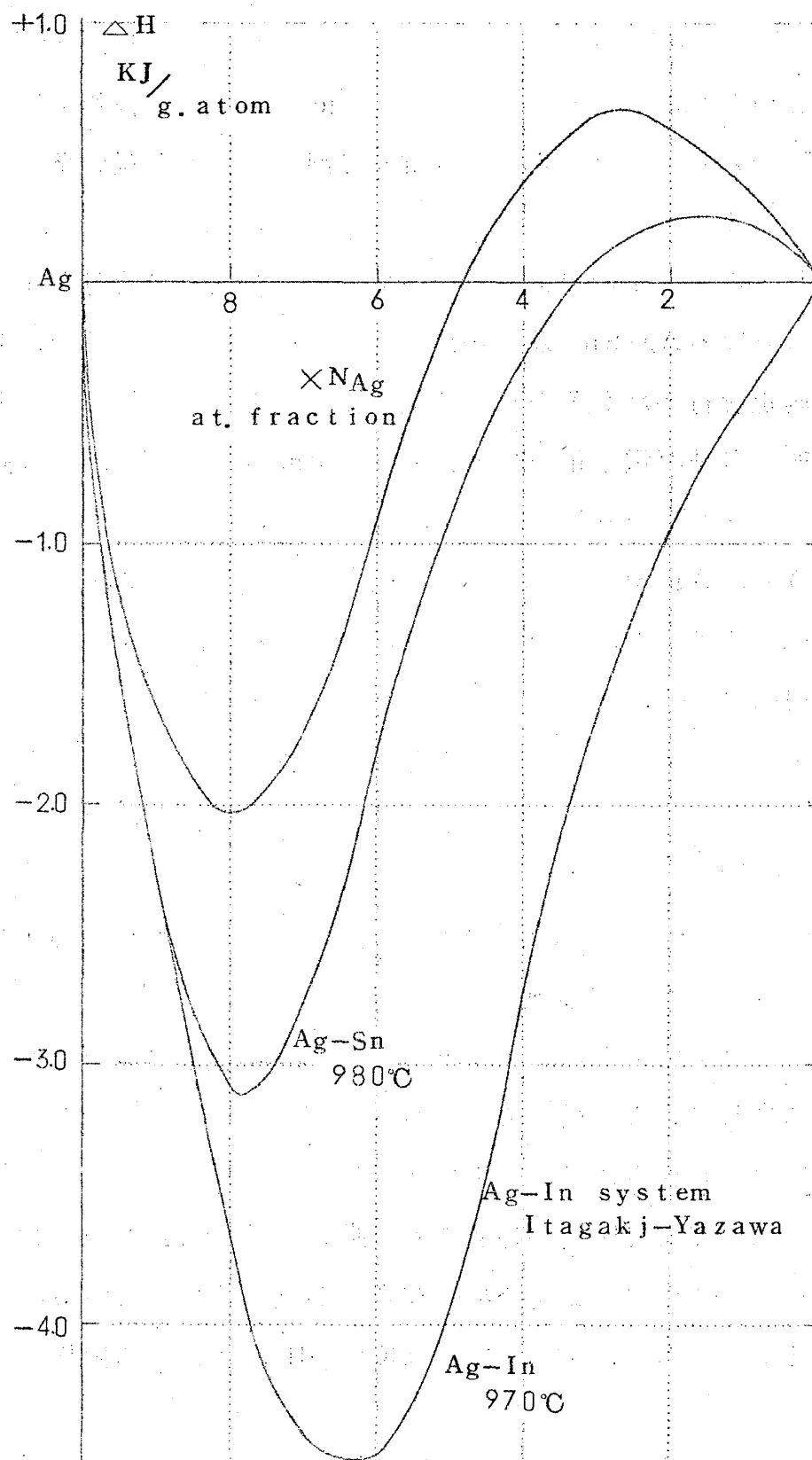


Fig1. ΔH in Ag-In, Ag-Sn, Ag-Sb systems.

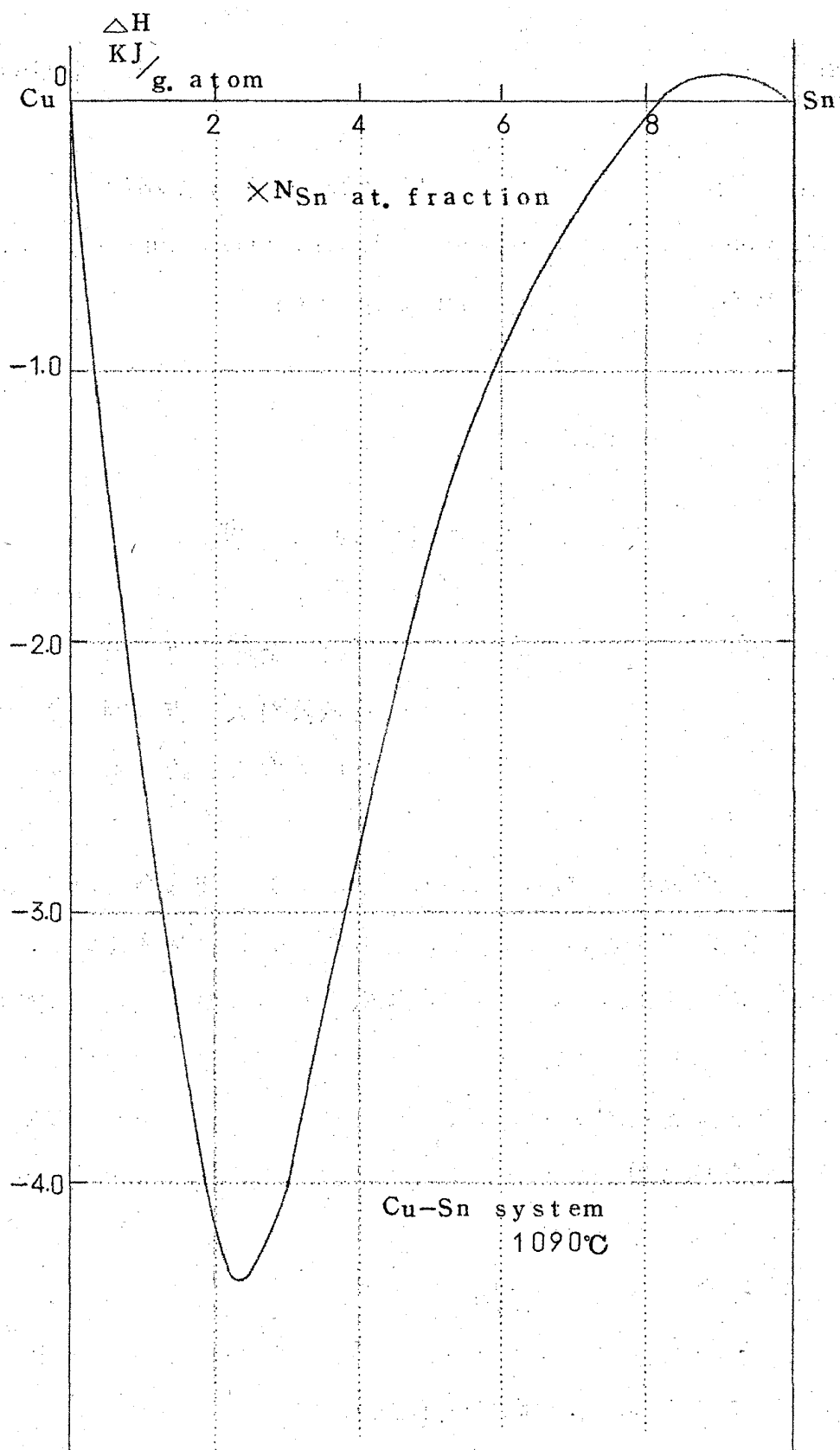


Fig2. ΔH in Cu - Sn system

参考文献

- (1) 板垣, 矢沢: 金属学会誌 vol 32 .No12 1294~1300 (1968)
- (2) Elliott : Constitution of binary alloys, first supplement .p.9
McGraw - Hill Book Company 1965

液体ビスマスの音速

東北大金研 竹 内 栄

宮城教育大 吉 岡 達 雄

宮城教育大 鈴 木 弘 志

超音波を用いての音速の測定法にはいろいろあるが、液体金属の音速測定に用いられるのは次の3方法である。1) パルス法, 2) パルス比較法, 3) パルス干渉法。この中で 500°C 以下の比較的低融点の金属の精密測定には2) と3) の方法が用いられる。これ等の方法を用いての測定結果によると, Na, K, Bi, In, Snなどは比較的正確に測られ, 0.3~0.5%位の誤差の範囲内で測定されている。一方Cd, PbなどはData がまちまちで一定せず, 3~5%位の誤差がでている。低融点金属には, このように精密に音速が測れるものと測れないものとが存在するが, その原因は分らない。又パルス干渉法による場合には, ほぼ 400°C 附近になるとパルス波は液体金属中によく伝播するようだが干渉がなくなってくるが, 溶融塩では 1200°C 位まで測れるものが存在するが, これも原因は分らない。さてBiの音速については, 先の液体金属の国際会議(1967)でWebber, Stephens等が融点での音速は 1649 m/sec であるが, 温度が上昇するにつれて 400°C まで非直線的に下ると発表した。