

(147) 3成分系溶融合合金中の相互作用母係数

九州工業大学

向井 碩宏

I. 緒言: 溶融合合金中の相互作用パラメーターの予測法としてこれまでに行われてきた主な方法は、活量に関する実験値とは無関係な数値である原子番号あるいは有効自由電子数との対応から経験的な規則性を見出す方法と、統計熱力学的に interchange energy あるいは他の相互作用パラメーターとの関係を求める方法とである。いずれの方法も、広く各種の系を包括する定量的な予測法としては十分な成功を収めているとはいえない。著者は溶融合合金中の各成分元素が電子あるいは正孔を放出して正又は負のイオン状態にあるとして、成分元素のイオン価と成分系の相互作用濃度母係数との関係式を求め、イオン価として有効自由電子数を用いた場合、この関係式が従来測定結果をかなりよく説明しうることを見出したので報告する。

II. 相互作用濃度母係数と有効自由電子数との関係: 3成分系の相互作用濃度母係数を有効自由電子数と各成分イオンの活量係数を用いて表わした一般式をもとにすれば、溶媒がFeの場合の  $\epsilon_{c,Coat}^{(x)}$ 、無限希薄状態の  $\epsilon_2^{(x)}$  はそれぞれ(1)、(2)式で、また溶媒がCuの場合の無限希薄状態の  $\epsilon_{2,inCu}^{(x)}$  は(3)式で表わされる。

$$\epsilon_{c,Coat}^{(x)} = (1000/M_{Fe} + m_c) \left[ \left( \frac{\partial \ln d_c}{\partial m_x} \right)_{m_2} \frac{n_c}{n_c} + \left\{ \frac{n_c}{(n_{Fe} \cdot 1000/M_{Fe} + n_c m_c)} \right\} (-n_x) \right] + \epsilon_c^{(c)} x_c + 1 \quad (1)$$

$$\epsilon_2^{(x)} = (1000/M_{Fe}) \left( \frac{\partial \ln d_2}{\partial m_x} \right)_{m_2} \frac{n_2}{n_2} + (n_2/n_{Fe}) (-n_x) + 1 \quad (2)$$

$$\epsilon_{2,inCu}^{(x)} = (1000/M_{Cu}) \left( \frac{\partial \ln d_2}{\partial m_x} \right)_{m_2} \frac{n_2}{n_2} + (n_2/n_{Cu}) n_x + 1 \quad (3)$$

$\epsilon$  は相互作用濃度母係数、 $M$  は原子量、 $x$  は活量係数、 $m$  は重量モル濃度、 $n$  は有効自由電子数、 $z$  はモル分率。

一方従来測定値  $\epsilon_{c,Coat}^{(x)}$ ,  $\epsilon_c^{(c)}$ ,  $\epsilon_H^{(x)}$ ,  $\epsilon_{Mn}^{(x)}$ ,  $\epsilon_N^{(x)}$ ,  $\epsilon_O^{(x)}$ ,  $\epsilon_S^{(x)}$ ,  $\epsilon_{H,inCu}^{(x)}$ ,  $\epsilon_{H,inCo}^{(x)}$  と有効自由電子数との間には、 $\epsilon_c^{(c)}$  の場合を除いて、図1、2に示すような直線関係が認められる。その勾配は図3に示すように(1)~(3)式の(- $n_x$ )あるいは $n_x$ の係数によく一致した。以上の結果は(1)~(3)式においてその右辺第1項の変化が第2項に比して非常に小さい場合に相当し、これらの式を用いて、有効自由電子数から、各種の系の相互作用濃度母係数の予測が可能であることを示している。

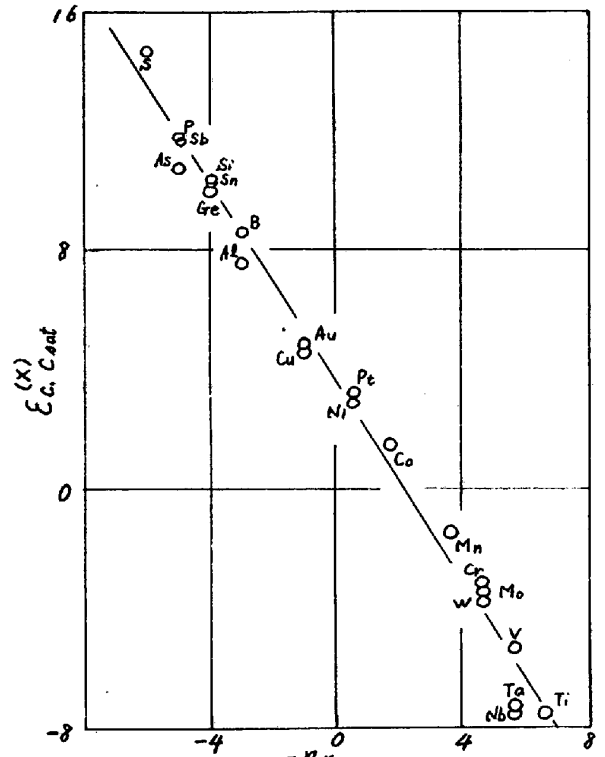


図1.  $\epsilon_{c,Coat}^{(x)}$  と  $-n_x$  との関係

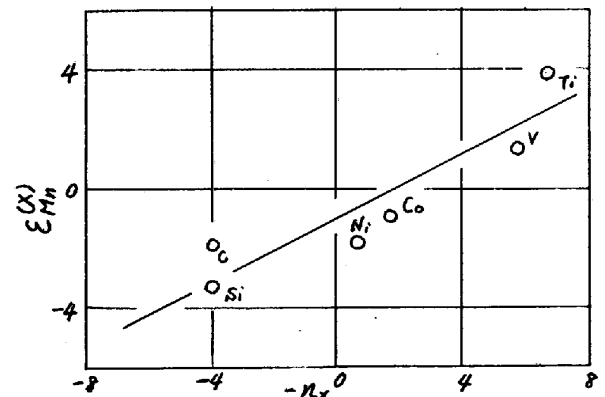


図2.  $\epsilon_{Mn}^{(x)}$  と  $-n_x$  との関係

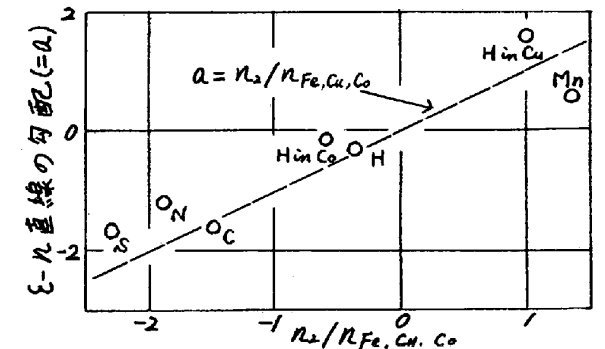


図3. 勾配  $a$  と  $n_x/n_{Fe,Cu,Co}$  との関係