



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	固溶體合金の耐酸限に関する研究. 第2報 : 固溶體合金の電溶壓に就いて
Author(s)	和田, 良澄; 長崎, 隆吉
Citation	工学部研究報告, 8, 87-95
Issue Date	1953-09-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40425
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_87-95.pdf



固溶體合金の耐酸限に関する研究

第2報 固溶體合金の電溶壓に就いて

和田 良 澄

長 崎 隆 吉

(February 28, 1953)

Studies on the “Einwirkungsgrenzen” of binary
solid solution alloys.

Part. 2. On the electropotential of binary solid solution alloys.

Ryocho WADA

Ryukichi NAGASAKI

Abstract

The electro-potential of binary solid solution alloys, in general, decreases logarithmically with the addition of base components. But in some alloys, sometimes, the phenomena of “Einwirkungsgrenzen” are observed. In these respects systematic relation and quantitative calculation formula was not determined. From the standpoint of the statistical thermodynamics, in this paper, a general equation for electromotive force of the alloys. In this equation the electropotential is shown as the function of composition and degree of ordered distribution, and the relation between the “Einwirkungsgrenzen” and the degree of ordered distribution is enlightened. The calculation data from the above equation are compared with the experimental results and good agreements are obtained.

§1. 緒 言

二成分系合金が完全固溶體を作る場合合金の電溶壓は一般に Fig. 1 の a の如くなることが豫想せられ例えば $Ni-Cu$ 系又は高温度における $Au-Ag$ 系種々のアマルガムについてこれがたしかめられている。

所が $Cu-Au$ 系, $Ag-Au$ 系, $Fe-Ni$ 系等の合金においては Fig. 1 の b の如く電溶壓は

或る組成で急激に変化することが古くより知られており、この性質は耐蝕性合金を作る場合に考慮され又金銀の分離にも利用している。即ち例えば $Cu-Au$ 系合金を充分焼鈍して硝酸

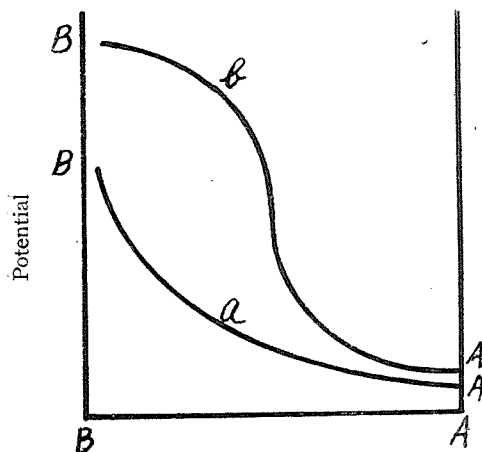


Fig. 1 Composition in atomic %

に浸すと 4/8% Au 以上の合金中に含まれる Cu は殆んど溶かされない。原子組成 3/8% Au 以下の合金に含まれる Cu は完全に溶かされる。

Tammann は上の如き耐酸限なる現象が $n/8$ 原子%の所に現われる事實から、よく焼鈍した固溶體では原子は規則的に配列していると考えたこれが今日の所謂「規則格子」の存在を認めた最初のものである。しかして規則格子が出来た場合その電溶圧が b の如き傾向をとるということ、及びどのような組成でどの程度急激なる変化を示すかについては未だ研究が行われていないのでこの點を明らかにする目的で本研究を行った。

§2 固溶體合金の起電力

今 A, B 二元系合金が固溶體を作る場合、この合金の起電力とその組成の間の関係を求めるには

金属 A/A イオンを有する電解質 AB 合金

(但し A の方が B より卑とす)

なる可逆電池の起動力を測定すればよい。

本節においてはこのような形で測定される起電力を統計によつて求める。

固溶體合金の自由エネルギーを F とし、原子間の相互ポテンシャルを E 、二原子の統計力學的配分法を W とすれば一般に

$$F = E - kT \log W \dots\dots\dots (1)$$

と書き現わされる。但し k : ボルツマン恒數, T : 合金の絶対温度

今固溶體合金の規則格子 " $A_p B_q$ " を考え、この合金の自由エネルギー F_{AB} を "nearest neighbour assumption" を用いて求めると次のようになる。

A) $\frac{p}{p+q} \geq \theta > 0$ なる時

$$\begin{aligned} F_{AB} = & \frac{ZN}{2} V_{BB} (1-2\theta) + \theta ZN V_{AB} + \frac{ZN\theta^2}{2} \left(1 - \frac{q}{p} \frac{1}{p+q-1} S^2 \right) (V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}) \\ & + kNT \left[-\frac{p}{p+q} \left\{ \theta \left(1 + \frac{q}{p} S \right) \log \theta \left(1 + \frac{q}{p} S \right) + \left(1 - \theta \left(1 + \frac{q}{p} S \right) \right) \log \left(1 - \theta \left(1 + \frac{q}{p} S \right) \right) \right\} \right. \\ & \left. + \frac{q}{p+q} \left\{ \theta (1-S) \log (1-S) \theta + \left(1 - \theta (1-S) \right) \log \left(1 - \theta (1-S) \right) \right\} \right] \dots\dots (2) \end{aligned}$$

但し Z : 最隣接原子数

N : 全原子数

θ : A 原子の濃度

S : 長範囲の規則度 $1 \geq S \geq 0$

V_{AA} , V_{BB} , V_{AB} : 2 原子間の對としての相互ポテンシャル

今この合金の恒容, 恒溫における S に關しての平衡状態は合金の自由エネルギーの最小状態であたえられる。故に

$$\frac{\partial F_{AB}}{\partial S} = 0$$

即ち

$$\frac{Z(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB})}{kT} \cdot \frac{1}{p+q-1} \cdot \frac{p+q}{p} \cdot \theta \cdot S = \log \frac{\left(1 + \frac{q}{p} S\right) \left\{1 - \theta(1-S)\right\}}{(1-S) \left\{1 - \theta\left(1 + \frac{q}{p} S\right)\right\}} \dots (3)$$

B) $1 > \theta \geq \frac{p}{p+q}$ なる時

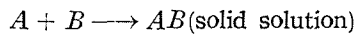
同様にして次式を求め得る。

$$\begin{aligned} F_{AB} = & \frac{ZN}{2} V_{BB}(1-2\theta) + \theta ZN V_{AB} + \frac{ZN\theta}{2} (V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}) \\ & - \frac{ZN}{2} \frac{1}{p+q-1} (1-\theta)^2 \frac{p}{q} S^2 (V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}) + kNT \left[-\frac{p}{p+q} \left\{ \left(1 - (1-\theta)(1-S)\right) \log \left(1 - (1-\theta)(1-S)\right) \right. \right. \\ & + (1-\theta)(1-S) \log (1-\theta)(1-S) \left. \right\} + \frac{q}{p+q} \left\{ \left(1 - (1-\theta)\left(1 + \frac{p}{q} S\right)\right) \log \left(1 - (1-\theta)\left(1 + \frac{p}{q} S\right)\right) \right. \right. \\ & \left. \left. + (1-\theta)\left(1 + \frac{p}{q} S\right) \log (1-\theta)\left(1 + \frac{p}{q} S\right) \right\} \right] \dots \dots \dots (4) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial F_{AB}}{\partial S} = 0$$

$$\begin{aligned} \text{即ち } & \frac{Z(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB})}{kT} \cdot \frac{1}{p+q-1} \cdot \frac{p+q}{q} \cdot (1-\theta) S \\ & = \log \frac{\{1 - (1-\theta)(1-S)\} \left(1 + \frac{p}{q} S\right)}{\left\{1 - (1-\theta)\left(1 + \frac{p}{q} S\right)\right\} (1-S)} \dots \dots \dots (5) \end{aligned}$$

次に A , B 兩純粋金屬の自由エネルギーを F_{AA} , F_{BB} とすれば



なる反應における自由エネルギーの變化 ΔF は

$$\Delta F = F_{AA} + F_{BB} - F_{AB} \dots \dots \dots (6)$$

この場合の A 原子による partial molal free energy を ΔF_A とすると

$$\Delta F_A = (1-\theta) \frac{d\Delta F}{d\theta} + \Delta F \dots \dots \dots (7)$$

となる。今

$$F_{AA} = E_{AA}, \quad F_{BB} = E_{BB} \text{ なる故}$$

$$\Delta F_A = (1-\theta) \frac{d}{d\theta} (E_{AA} + E_{BB}) + (E_{AA} + E_{BB}) - (1-\theta) \frac{dF_{AB}}{d\theta} - F_{AB}$$

$$\frac{dF_{AB}}{d\theta} = \frac{\partial F_{AB}}{\partial \theta} + \frac{\partial F_{AB}}{\partial S} \frac{dS}{d\theta} \text{ であるから}$$

$$\Delta F_A = (1-\theta) \frac{d}{d\theta} (E_{AA} + E_{BB}) + (E_{AA} + E_{BB}) - (1-\theta) \left\{ \frac{\partial F_{AB}}{\partial \theta} + \frac{\partial F_{AB}}{\partial S} \frac{dS}{d\theta} \right\} - F_{AB} \cdots (8)$$

$$\text{しかるに } \frac{\partial F_{AB}}{\partial S} = 0 \text{ なる故}$$

$$\Delta F_A = (1-\theta) \frac{d}{d\theta} (E_{AA} + E_{BB}) + (E_{AA} + E_{BB}) - (1-\theta) \frac{\partial F_{AB}}{\partial \theta} - F_{AB} \cdots (9)$$

故に A 原子に対する partial molal free energy は次式で與えられる

$$\text{A) } \frac{p}{p+q} \geq \theta > 0 \text{ なる時}$$

$$\begin{aligned} \Delta F_A = & -\frac{ZN}{2} (V_{AA} + V_{BB}) (1-\theta)^2 - \frac{NkT}{2} (p+q-1) \log K + \left\{ (p+q-1) - \frac{q}{p} S^2 \right\} NkT \theta \left(1 - \frac{\theta}{2} \right) \\ & \times \log K - NkT \left[\frac{p}{p+q} \left\{ \left(1 + \frac{q}{p} S \right) \log \left(1 + \frac{q}{p} S \right) \theta + \left(1 - \left(1 + \frac{q}{p} S \right) \right) \log \left(1 - \left(1 + \frac{q}{p} S \right) \theta \right) \right\} \right. \\ & \left. + \frac{q}{p+q} \left\{ (1-S) \log (1-S) \theta + \left(1 - (1-S) \right) \log \left(1 - (1-S) \theta \right) \right\} \right] \cdots (10) \end{aligned}$$

特に $S = 0$ の時は

$$\Delta F_A = -\frac{ZN}{2} (V_{AA} + V_{BB}) (1-\theta)^2 - NkT \log \theta \cdots (10')$$

$S = 1$ の時は

$$\Delta F_A = \infty \cdots (10'')$$

$$\text{B) } 1 > \theta \geq \frac{p}{p+q} \text{ なる時}$$

$$\begin{aligned} \Delta F_A = & -\frac{ZN}{2} (V_{AA} + V_{BB}) (1-\theta)^2 - \frac{NkT}{2} (p+q-1) \log K \\ & + NkT \theta \left(1 - \frac{\theta}{2} \right) (p+q-1) \log K + \frac{NkT}{2} \frac{p}{q} (1-\theta)^2 S^2 \log K \\ & - NkT \left[\frac{p}{p+q} \log \left\{ 1 - (1-\theta)(1-S) \right\} + \frac{q}{p+q} \log \left\{ 1 - (1-\theta) \left(1 + \frac{p}{q} S \right) \right\} \right] \cdots (11) \end{aligned}$$

特に $S = 0$ の時は

$$\Delta F_A = -\frac{ZN}{2} (V_{AA} + V_{BB}) (1-\theta)^2 - NkT \log \theta \cdots (11')$$

$S = 1$ の時は

$$\Delta F_A = -\frac{ZN}{2}(V_{AA} + V_{BB})(1-\theta)^2 - NkT \frac{q}{p+q} \log \frac{(p+q)\theta - p}{q} \dots\dots\dots (11'')$$

但し

$$-\log K = \frac{(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB})}{kT} \frac{Z}{p+q-1} \dots\dots\dots (12)$$

しかるに起電力 E_M は

$$E_M = \frac{\Delta F_A}{nF_C} \dots\dots\dots (13)$$

n : イオン價

F_C : ファラデー恒數

ΔF_A : A 原子に對する partial molal free energy

なる故固溶體合金の起電力は計算し得ることとなる。

§ 3. 計 算 例

計算は $A/A''/AB$ (solid solution) なる電池の起電力を (10) 式, (11) 式, (12) 式, (13) 式を用いて行つた。(10) 式と (11) 式の最初の項即ち

$$-\frac{ZN}{2}(V_{AA} + V_{BB})(1-\theta)^2$$

は特定の組成で急激なる變化をせぬ故一應簡單のため省略して行つた。又 $n = 2$, $T = 473^\circ K$ の場合につき計算した。

Table 1
Electromotive force of AB type solid solution alloys ($T=473^\circ K$ $n=2$)
in mV

$\theta \backslash \log_{10} K$	0	-2.0	-2.5	-3.0	-3.5	-4.0	-4.5	-5.0	$-\infty$
0.40	18.9	37.1	47.2	58.5	70.1	81.8	93.6	105.8	
0.42	17.7	35.0	44.5	55.4	66.9	78.6	90.3	102.1	
0.44	16.7	32.8	41.5	51.9	63.2	74.8	86.5	98.2	
0.46	15.8	30.6	38.2	47.7	58.5	69.9	81.5	93.2	
0.48	14.9	28.4	34.5	42.4	51.8	62.4	73.6	85.3	
0.49	14.5	27.3	32.6	39.2	47.7	56.3	66.8	78.0	
0.495	14.3	26.7	31.6	37.6	44.3	52.1	61.1	71.4	
0.50	14.1	26.1	30.6	35.8	41.4	47.1	52.9	58.7	∞
0.505	13.9	25.6	29.7	34.2	38.5	42.1	44.6	46.0	46.9
0.51	13.7	25.0	28.8	32.6	35.8	38.0	39.1	39.6	3.98
0.52	13.3	24.0	27.0	29.7	31.4	32.3	32.6	32.8	32.8
0.54	12.5	22.0	23.7	24.9	25.5	25.6	25.7	25.7	25.7
0.56	11.8	20.2	21.0	21.4	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6
0.58	11.1	18.5	18.7	18.8	18.8	18.7	18.7	18.7	18.7
0.60	10.4	17.5	16.8	16.7	16.6	16.5	16.4	16.4	16.4

Table 1 及び Fig 2 に $p = 1$, $q = 1$ 即ち AB type の固溶體の場合の合金組成と起電力 (mV) の間の関係を示す。 $\log_{10} K$ の値としては -2.0 , -2.5 , -3.0 , -3.5 , -4.0 , -4.5 , -5.0 , を選んだ。 $\log_{10} K = 0$ は完全に不規則な場合 $\log_{10} K = -\infty$ は完全に規則配列をとつた場合を現わす。

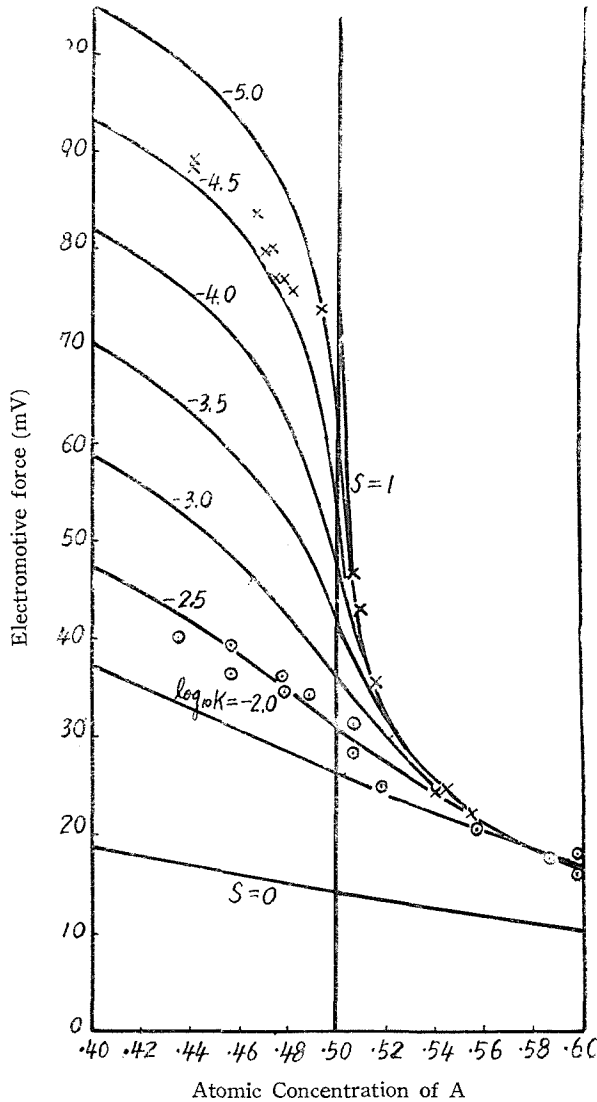


Fig 2

Electromotive force-concentration curve $p=1$ $q=1$ $T=473K^{\circ}$
 $n=2$ $\odot$ Cu-Au $\times$ Cd-Au

Table 2 及び Fig 3 に $p=3$, $q=1$ 即ち A_3B type の固溶體の場合の合金組成と起電力の間の関係を示す。 $\log_{10} K$ の値としては -2.5 , -3.0 , -3.5 , -4.0 , -4.5 , -5.0 を選んだ。

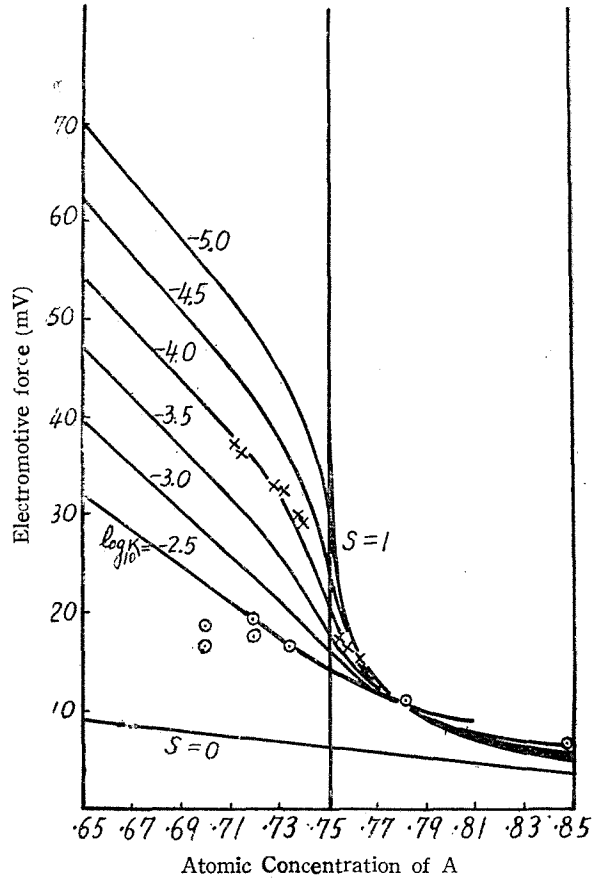


Fig. 3 Electromotive force-concentration curve $p=3$ $q=1$ $T=473^\circ K$
 $n=2$ $\odot$ Cu-Au $\times$ Cd-Au

Table 2 Electromotive force of A_3B type solid solution alloys ($T=473^\circ K$ $n=2$)
 in mV

θ	$\log_{10} K$	0	-2.5	-3.0	-3.5	-4.0	-4.5	-5.0	$-\infty$
0.65	$\theta=0.70$ 7.3	8.8	31.9	39.2	46.8	54.5	62.3	70.0	
0.67			28.3	35.0	42.1	49.3	56.7	64.0	
0.69			24.6	30.7	37.3	44.2	51.0	57.9	
0.71			21.0	26.1	32.2	38.5	45.0	51.5	
0.73			17.5	21.3	26.2	31.8	37.8	44.0	
0.74			15.8	18.6	22.5	27.3	32.8	38.6	
0.745			15.1	17.6	20.5	24.4	29.1	34.4	
0.75	$\theta=0.80$ 4.5	5.9	14.3	16.1	18.5	21.1	23.8	26.7	∞
0.755			13.7	15.0	16.7	18.2	19.1	19.6	19.9
0.76			13.0	14.0	15.0	15.8	16.2	16.3	16.4
0.77			11.9	12.2	12.6	12.8	12.8	12.8	12.9
0.79			10.1	9.6	9.5	9.4	9.4	9.3	9.3
0.81			9.1	8.0	7.6	7.4	7.4	7.3	7.3
0.83			—	6.8	6.5	6.1	5.9	5.9	5.8
0.85		3.2	—	6.4	5.5	5.1	4.9	4.8	4.7

§ 4. 考 察

Fig 2 に Weibke¹⁾ が $\text{Cu}/\text{CuCl}/\text{AuCu}$ (solid solution) なる電池につき 370°C で測定した起電力の値を $n=2$ $T=473^\circ\text{K}$ の場合に換算し, 軸を -10.50mV 移して記入した。又 Ölander²⁾ が $\text{Cd}/\text{K}(\text{Rb})\text{Cl}$, LiCl $\text{CdCl}_2/\text{CdAu}$ (solid solution) なる電池につき 700°K で得た起電力の測定値を 473°K に換算し軸を -12.90mV 移して記入した。

Fig. 3 にも同様に Weibke¹⁾ の測定値を $n=2$ $T=473^\circ\text{K}$ に換算し軸を $+3.3\text{mV}$ 移しまた Ölander²⁾ の測定値を $T=473^\circ\text{K}$ に換算し軸を $+11.4\text{mV}$ 移して記入した。圖に見る如くいずれの場合も實測値はほぼ 1 つの曲線上にのり従つてこれより大體の K の値を決定し得るし, 又逆に考えると合金の K の値がわかれば起電力の値が組成と共にどのように變化するかを推定し得るわけである。即ち固溶體合金の耐酸限という現象を合金の規則度と結びつけて, ほぼ定量的に説明することが出来た。勿論水溶液の場合の如く温度が低くなれば metal の diffusion は殆んどなくなりその他種々の條件により計算を行つた如き理想的な平衡状態からは離れることが豫想されるがしかし龜山博士⁷⁾ もいつておられる如く大勢を支配するものはこの値であると考えられる。

次に Wagner 及び Schottky³⁾ によつて熱力學的に導かれ Ölander⁴⁾ によつて AB type の中間相合金に應用された起電力に關する式も (10), (11), (12) 式の特種な場合として導くことが出来る。

即ち $\frac{1}{2} \geq \theta > 0$ なるとき前報⁵⁾ で Ölander の式を導いたときと同様にして

$$F = \frac{N}{2}(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB})\theta^2(1-S^2) + \frac{N}{2}(1-2\theta)V_{BB} + \frac{N}{2}V_{AB} \cdot 2\theta \\ + \frac{N}{2}kT\{\theta^2(1-S^2)\log\theta^2(1-S^2) + 2(\theta - \theta^2(1-S^2))\log(\theta - \theta^2(1-S^2)) \\ + (1-2\theta + \theta^2(1-S^2))\log(1-2\theta + \theta^2(1-S^2))\} \dots\dots\dots(14)$$

$$\frac{\theta(1-S)\theta(1+S)\{1-\theta(1-S)\}\{1-\theta(1+S)\}}{\{2\theta(1-\theta(1-S^2))\}^2} = \text{const.} \dots\dots\dots(15)$$

を得る。ここで $\theta \approx \frac{1}{2}$ の附近のみを考えることとすれば

$$2\theta\{(1-\theta(1-S^2))\}^2 \approx 1 \text{ と置くことが出来}$$

従つて⁶⁾

$$\{\theta(1-S)\theta(1+S)\}\{(1-\theta(1-S))(1-\theta(1+S))\} = \alpha^2 \approx \text{const} \dots\dots\dots(16)$$

$$\text{又} \quad \{\theta(1-S)\theta(1+S)\} - \{(1-\theta(1-S))(1-\theta(1+S))\} = 2\theta - 1 \dots\dots\dots(17)$$

(7) 式を用いて ΔF_A を求むれば

$$\Delta F_A = N\theta(1 - \frac{1}{2}\theta)(V_{AA} + V_{BB}) - NV_{AB} - N\theta(1-S^2)(1 - \frac{1}{2}\theta)(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}) \\ + N(\theta - \frac{\theta^2}{2} + S^2\frac{\theta^2}{2} - \theta S^2)(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}) - \frac{N}{2}kT\log\theta^2(1-S^2) \\ - \frac{N}{2}(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}) \dots\dots\dots(18)$$

$$\text{今 } \frac{RT}{nF_c} \left[\theta \left(1 - \frac{1}{2}\theta\right) (V_{AA} + V_{BB}) - V_{AA} - \frac{1}{2} (V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}) + \frac{1}{2} \log \alpha \right] = E_{1/2}$$

と置くと(13)式により

$$E_M = E_{1/2} - \frac{RT}{nF_c} \times \frac{1}{2} \log \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\theta - 1/2}{\alpha}\right)^2} - \frac{\theta - 1/2}{\alpha} \right] \dots\dots\dots (19)$$

となり Wagner 及び Schottky の式に一致する。

なお $\frac{1}{2} \geq \theta > 1$ の場合にも全く同様にして(19)式を得る。

§ 5. 結 論

固溶體合金の起電力と組成との間の関係を統計力學的に導いた。その計算結果を實測値と比較して固溶體合金に現われる耐酸限という現象を合金の規則度と結びつけてほぼ定量的に説明することが出来ることを示した。

ただこの場合酸化物皮膜に対する考慮は全然なされておらずこの点については更に研究の必要があると思う。

終りに臨み本研究に終始御指導を賜つた幸田成康教授に心からなる感謝を捧げるものである。

参 考 文 献

- 1) Weibke, Zeit. f. Elek. chem. 1939
- 2) Ölander, J. Am.e. chem. soc. 1932. 3825
- 3) Wagner & Schottky, Zeit.f. Phy, chem. B. 1930
- 4) Ölander, Zeit. f. Phy. chem. 1933
- 5) 和田, 長崎, 北大工学部報告 昭和27年9月
- 6) W. Schottky, Thermodynamik 1929, springer.
- 7) 龜 山, 理論應用電氣化學