溶融アルミニウム-インジウム合金の熱力学的研究*

矢 沢 彬** 李 容 根***

Akira Yazawa and Yong Keun Lee : Thermodynamic Study of Molten Aluminum-Indium alloy. In order to clarify thermodynamic properties of the molten aluminum-indium alloy system, the values of electromotive force for the following reversible galvanic cell have been determined in the temperature range 700° to 950°C.

The activities derived show considerable positive deviations from Raoult's law as expected from the phase diagram. The experimental results agree with the activities estimated from the liquidus line, or those derived from Lumsden's model. The activity coefficients at infinite dilution were determined at 700°C to be 11.4 and 13.2 for aluminum and indium, respectively. Limits of the miscibility gap and the location of critical point which had involved uncertainty were confirmed with the observed lines of electromotive force. Various partial and integral thermodynamic quantities were derived from experimental data, and it was found that the heats of mixing obtained were in good agreement with those determined directly with calorimeter by Wittig. Furthermore, the interaction energy and the short-range order in this liquid alloy have been evaluated by the aid of the theory of quasichemical approach, and the results obtained show reasonable agreements with those derived by the classical thermodynamic method.

(Received June 28, 1968)

I. 緒 言

溶融金属中の他元素の挙動を知ることは、その金属の製錬、精製、合金製造などにおいて、重要な基礎知識となることはよく知られている。アルミニウムに関しても、ますます品質の向上が要求され、地金中の各種元素の挙動が注目されているが、その合金系の熱力学的研究はあまり多くはない。報告者らは溶融アルミニウム合金系の系統的な研究を企て、まず従来測定のないアルミニウム-インジウム系合金をとりあげ、濃淡電池によるその起電力を 700°C から 950°C までの温度範囲で測定し、これにもとづいてアルミニウム、インジウム両元素の活量および他の熱力学的諸量を導き出し、その結果を考察した。この系には二液相が存在するが報告されている状態図では未確定とされているので、起電力の測定値から二液相線およびその臨界点の決定も行なつた。なお統計熱力学の面からも活量を算出し、原子相互作用と短範囲規則度も算出し考察した。

II. 実 験 方 法

起電力測定用の可逆電池の構成に当つて、アルミニウムとインジウムを比べてみるとインジウムが電気化学的に正であるので、アルミニウムを負極とし、アルミニウム-インジウム合金を正極とする可逆電池をつくることが出来

る。この電池の電解質はアルミニウムに対して電気化学的に負なナトリウムとカリウムの塩化物である NaCl と KCl の共晶組成のものをを用いることとし、特級 NaCl と KCl を一昼夜 110°C で真空乾燥し、つぎに 350°C で 24 時間真空乾燥をした。この共晶組成の混合塩はその融点アルミニウムの融点に近いので都合のよい点もある。この濃淡電池はつぎのように表わされる。

電極はアルミニウム極は約 2 g、合金極は所定の組成のもの約 5 g を秤量して、アルミナタンマン管 (SSA) 中で真空溶解をしてつくつた。

Fig.1 Cell assembly

** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai)

*** 韓国全北大学校工科大学金属工学科、現在：東北大学選鉱製錬研究所に滞在中 (Department of Metallurgy, College of Engineering, Chonbuk National University, Korea)

* 溶融アルミニウム合金に関する熱力学的研究 (第 1 報)

と2個の合金の正極を保持する3個の小アルミナ管が入る。電極導線はタンタル線を用い、これをアルミナ細管で保護した。石英管に電極と電解質を装入し電池を組立てて密閉し、約1時間常温で真空中に引き、所定の温度まであげて電極と電解質を溶解し、濃硫酸、塩化カルシウム、五酸化磷、金属銅網で精製したアルゴンを充して、平衡に達するまで一定温度に維持した。融解後所定の温度になつてから平衡に達するまで12~15時間を要した。特級 AlCl_3 は約5 wt% 添加した。起電力測定は精密級電位差計を用いて行なつた。

起電力測定の温度は約700°Cから950°Cの範囲で、電極合金の組成によつてその範囲を多少こととした。起電力と温度との関係を見るために、各組成の合金とも23°~30°Cおきに起電力を測定し、同一温度については約15~20分ごとに数回くりかえして測定して再現性をみた。温度を変えてから起電力が安定するまで約2時間を必要とした。合金電極の組成は Fig. 2 に示す Al-In 系状態図⁽¹⁾上で、アル

Fig. 2 Phase diagram of Al-In system

ミニウムのモル分率で、0.05, 0.10, 0.15, 0.25, 0.45, 0.60, 0.75, 0.90の8種類にした。この図に示されているように、800°C以上の二液相線は未だ不確かなものとされている。

III. 実験結果および考察

本測定に入る前に、純粋アルミニウムを正負両極として、その間の起電力を測定し、その値がゼロであることを確かめた。測定した溶融アルミニウム-インジウム系合金のアルミニウムの起電力と温度との関係を Table 1 と Fig. 3 に示した。均一相では起電力と温度との関係は直線関係にあつて、温度の増加とともに起電力が増し、その勾配は合金中のアルミニウムの含有率が增加するにつれて減少している。

二液相の中では各組成の起電力が一線に重なり合っている。それで二液相から均一相に変わる温度、すなわち二液相

線上では、Fig. 3 にみるように起電力と温度との関係直線に折点が現われる。これらの折点は後述するように、大体

Table 1 Potentials of experimental cells for liquid Al-In solutions

Electrode composition N_{Al}	E (mV)			Temperature coefficient ($\partial E / \partial T$) _{N.P.} $\times 10^{-2}$ (mV/deg)
	700°C	800°C	900°C	
0.05	18.61	28.52	38.43	9.91
0.10	5.82	13.17	20.52	7.35
0.15	2.21	7.56	12.91	5.35
0.25	1.43*	3.21	6.52	3.31
0.45	"	2.22*	3.85	1.65
0.60	"	"	3.15	0.93
0.75	"	"	3.00	0.78
0.90	"	"	2.65	0.43

* values in miscibility gap

Fig. 3 Plots of emf values against temperature

報告されているアルミニウム-インジウム系状態図の二液相線上にあたっている。

これらの起電力から溶融合金中のアルミニウムの活量をつぎの式によつて求めて図に示すと Fig. 4 のとおりである。

$$RT \ln a_{\text{Al}} = -nFE$$

ここに R は気体定数、 T は絶対温度、 n はアルミニウムの原子価(3)、 F はファラデー定数、 E は起電力(V)である。従来の研究結果⁽²⁾では n は3とされており、本実験でもこの値をとつて矛盾のない結果が得られた。Fig. 4 で実線は920°Cにおける均一融体に対する値を示し、破線は700°C

(1) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill, (1958), 101.

(2) T. C. Wilder: J. Electrochem. Soc., **107** (1960), 628; Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 1202; *ibid*, **236** (1966), 88.

の二液相を含む融体に対する値である。

インジウムの活量はつぎの Gibbs-Duhem の関係式に基

Fig. 4 Activity curves in Al-In system

づいて、アルミニウムの α 関数を積分して算出した。

$$\ln \gamma_{In} = -\alpha_{Al} N_{In} N_{Al} - \int_{N_{In}=1}^{N_{In}=N_{In}} \alpha_{Al} dN_{In}$$

$$\alpha_{Al} = \ln \gamma_{Al} / (1 - N_{Al})^2$$

700°C と 920°C に対して算出したインジウムの活量と組成との関係も Fig. 4 に示した。

この図でみるように、この系の両成分の活量は Raoult の法則から甚だしく正に偏倚した値を示し、二液相のある系の特性がよく現われている。これはアルミニウムとインジウムは異種原子間で相互斥力が大きいことを示し、溶融アルミニウム中におけるインジウムの活量が非常に大きくなる。700°C に対する活量曲線には水平直線の部分があつて、これは二液相内に相当する部分で、二液相での活量は組成に関係なく一定であることを示している。なお 700°C と 920°C における活量曲線を比較してみると、高温になるほど理想溶液に接近することがうかがわれる。

無限希薄溶液における活量係数 γ° の値は乾式精製上重要な意味をもち、この実験の結果では 700°C においてアルミニウム、インジウムの γ° の値はそれぞれ 11.4 と 13.2 となつており、この点からいえば除去に好都合なことを示している。

この系のアルミニウムの α 関数を出して、組成との関係を 700°C と 920°C で図に示すと、Fig. 5 のとおりである。この図でみるように、アルミニウムのモル分率 0.4 付近までは水平に近い線をなし、それ以上では傾斜が大きくなつていく。

本実験結果と比較検討すべき既報の測定値がないので、その活量曲線を理論的に算出してみた。純粋の固体アルミニウムが析出する液相線と、正規溶液の理論から推定される $T \log \gamma$ が一定であることを利用し、インジウムに富んだ融体中のアルミニウムの活量を導き出した。その結果を Fig. 7 に鎖線で示したが、本実験結果とよく合致している。しかしこの方法は全組成範囲に対しては用いられない。

Sundquist⁽³⁾ は二液相のある系に対する混合の自由エネルギー変化は統計熱力学から導き出した Lumsden

Fig. 5 Alpha function (α_{Al}) of Al for liquid Al-In alloys

Fig. 6 Plots of α and β parameter against temperature

model⁽⁴⁾ によつて、その値をよく決定することが出来ることを確かめた。計算を簡単にするため、Lumsden の式をこの報告ではつぎのように変形した。

$$RT \ln \gamma_{In} = \alpha / (1 + m b^2)^2 + \beta / (1 + m b^5)^2$$

$$- m b^2 \alpha^2 (2 - m b^{8/3}) / Z RT (1 + m b^{8/3})^4$$

$$RT \ln \gamma_{Al} = m^2 b^2 [\alpha / (1 + m b^2)^2$$

$$+ b^3 \beta / (1 + m b^5)^2 - \alpha^2 (2 m b^{8/3} - 1) / Z RT (1 + m b^{8/3})^4]$$

ここで Lumsden のもとの式と比べるとつぎの関係がある。

$$m = N_{In} / N_{Al} = n_{In} / n_{Al}, \quad b = \gamma_{In} / \gamma_{Al} = 1.579 / 1.429, \quad \alpha = (\epsilon - T\sigma) b, \quad \beta = \eta b^{2.5}$$

この系では配位数 Z は 10 をとり、原子半径は Pauling⁽⁵⁾ による値を用いた。Fig. 2 の二液相に基づいてパラメータ α と β をまず算定した。Lumsden が暗示したように、これらのパラメータは Fig. 6 のとおり、温度に対して直線関係にあり、次式のように表わすことができる。

- (3) B. E. Sundquist : Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 1112.
- (4) J. Lumsden : *Thermodynamics of Alloys*, Ed. by The Institute of Metals, London, (1952), 335.
- (5) L. Pauling : *The Nature of the Chemical Bond*, Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, (1960).

$$\alpha = 32590 - 30T$$

$$\beta = -26340 + 30T$$

ここに T は絶対温度を示す。これらのパラメータをつかって、アルミニウムとインジウムの活量を 700°C と 920°C において算出して、Fig. 7 に破線で示した。この図でみる

Fig. 7 Comparison of activity curves with those derived theoretically

- Obtained in this work
- Calculated by Lumsden model
- · - Calculated from liquidus line

ように、Lumsden 式によつて得た結果は二液相のある組成範囲では実験結果とよく合致するが、インジウムの含有率の大きい合金に対してはよく合致しない、正規溶液の理論から導き出した鎖線の方がはるかによく合致している。この傾向はインジウムの含有率の大きい溶融合金で、Fig. 5 に示したように正規溶液に近いと見なされることで説明されるものと考えられる。一方非正規溶液に対する Lumsden 式のパラメータ α と β は主に二液相をつかつて

Fig. 8 Determination of miscibility gap based upon experimental results. Dashed line shows the miscibility gap quoted from Hansen

決定したもので、この組成領域でよく合致するのは自然である。

つぎに起電力と二液相線との関係を図に示すと Fig. 8 のとおりである。前にも述べたように、起電力と温度との関係を表わす直線の屈折が二液相線にあたるので、この直線の折点から、二液相線が描かれる。ここに破線で示したのは報告されている状態図⁽¹⁾からとつてきたもので、起電力の値から求めたものと相当よく合っている。またこの図によつて二液相の臨界点を求めると 878°C で、その組成はアルミニウム 0.72 モル分率に相当し、この点における起電力は約 2.9 mV で、これを活量になおすと 0.916 になる。

実測した起電力の値から算出した活量の値から、他の熱力学的諸量を導き出した。まずこの系の混合自由エネルギーに関して、成分アルミニウム、インジウムのそれぞれの部分モル自由エネルギー $\Delta \bar{G}_{\text{Al}}$, $\Delta \bar{G}_{\text{In}}$ 、混合自由エネルギー ΔG および理想溶液における混合の自由エネルギー ΔG^{id} をそれぞれつぎの式で算出し、Fig. 9 に 800°C における値

Fig. 9 Free energy of mixing in liquid Al-In system at 800°C

を示した。

$$\Delta \bar{G}_{\text{Al}} = -nFE = RT \ln a_{\text{Al}}$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{In}} = RT \ln a_{\text{In}}$$

$$\Delta G = N_{\text{Al}} \Delta \bar{G}_{\text{Al}} + N_{\text{In}} \Delta \bar{G}_{\text{In}}$$

$$\Delta G^{\text{id}} = RT (N_{\text{Al}} \ln N_{\text{Al}} + N_{\text{In}} \ln N_{\text{In}})$$

図でみるように、 ΔG^{id} に比べて ΔG は負の値が相当小さく、混合しにくいことを示し、二液相のある溶液の特徴を表わしている。また $\Delta \bar{G}_{\text{Al}}$ と $\Delta \bar{G}_{\text{In}}$ の値が水平になつていくところは、部分モル自由エネルギーが組成によつて変らないことを示し、二液相内に相当する。これに対応して、混合自由エネルギー ΔG も二液相内では直線をなしている。

つぎに部分モル混合熱 $\Delta \bar{H}_{\text{Al}}$, $\Delta \bar{H}_{\text{In}}$ および混合熱 ΔH を次式で求めた。

$$\Delta \bar{H}_{\text{Al}} = -nF [E - T(\partial E / \partial T)_{N, P}]$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{In}} = - \int_0^{N_{\text{Al}}} (N_{\text{Al}} / N_{\text{In}}) d \Delta \bar{H}_{\text{Al}}$$

$$\Delta H = N_{Al} \Delta \bar{H}_{Al} + N_{In} \Delta \bar{H}_{In}$$

すなわちアルミニウムの部分モル混合熱をその起電力とその温度係数から出し、インジウムの部分モル混合熱はアルミニウムの部分モル混合熱から Gibbs-Duhem の関係式で求めた。これを Fig. 10 に示した。図中で、 ΔH の直線

Fig. 10 Heats of mixing in molten Al-In alloy
— This work at 800°C
--- Extrapolation into all miscible alloy
- - - Result obtained by Wittig

になっている部分は二液相に相当する。二液相では部分モル混合熱も組成によつて変化しない一定値を示している。図でみるように、この系の混合熱の値は正に相当大きく、これは吸熱を示し、アルミニウムとインジウムの原子間の斥力が相当大きいことがわかる。図の実線は実験結果にもとづいて、800°C で計算した結果を示しているが、Fig. 3 にみるように起電力は温度に対し直線と見なすことができ、実験温度範囲では ΔH は温度によつて変らないことを示している。そこで二液相が無視できる場合、 ΔH を描いてみると図の破線のようになる。一方図中の鎖線は Wittig ら⁽⁶⁾が高温カロリメータで測定した結果を示しているが、

Table 2 Interaction energies and short-range order in Al-In alloy (1073°K)

N_{Al}	ΔH (cal/mol)	ΔS^{ex} (cal/deg-mol)	$N_0[u-j(x)]$ (cal/mol)	N_0g (cal/deg-mol)	v	α
0.05	292	0.04	630	-0.11	0.48	0.02
0.15	720	0.05	610	-0.09	0.48	0.06

本実験とよく合致している。

成分アルミニウム、インジウムの部分モルエントロピー $\Delta \bar{S}_{Al}$, $\Delta \bar{S}_{In}$ 混合エントロピー ΔS および理想溶液の混合エントロピー ΔS^{id} も同様に熱力学的関係式に基づいて求められる。

$$\Delta \bar{S}_{Al} = nF(\partial E/\partial T)_{N,P} = (\Delta \bar{H}_{Al} - \Delta \bar{G}_{Al})/T$$

これらの値を Fig. 11 に示した。混合エントロピー曲線にも二液相の特性が現われている。またアルミニウムのモル

分率の小さいところでは理想溶液の混合エントロピーと比べてみると、その差が小さい。この系のアルミニウムの α 関数と組成との関係 (Fig. 5) でも、アルミニウムの含有率の小さい部分では、水平線をなしているのをあわせ考えると、この部分は正規溶液に近いと考えられる。

Fig. 11 Entropy of mixing in liquid Al-In system at 800°C

Averbach⁽⁷⁾は quasichemical の近似式をつかつて、種々の合金の固溶体における原子間の interaction energy と short-range order parameter を算出し、X線回折による値と比較検討して、よく合致することを示している。Al と In はその原子半径があまりちがわないので (半径比 $\approx 1.1^{(6)}$)、同近似式を液体 Al-In 系合金に適用し、その算出値から推定される二、三の微視的性質を測定値から得られた巨視的性質と比較考察した。本実験結果を用い 800°C におけるこの溶液の成分の原子相互作用のエネルギーと short-range order parameter を出した値は Table 2 のとおりである。

$$\Delta H = Z N_0 N_{Al} N_{In} (1-\alpha) [u+j(x)]$$

$$\Delta S^{ex} = [\alpha] k N_0 [N_{Al} \ln N_{Al} + N_{In} \ln N_{In}] - Z N_0 N_{Al} N_{In} (1-\alpha) g$$

$$v = 2 [u+j(x) + gT]/kT$$

$$\alpha = 1 - (P_{Al}/N_{Al}) = N_{Al} N_{In} v$$

ここで ΔH は混合熱、 ΔS^{ex} は混合の過剰エントロピー、 Z は配位数、 N_0 はモル当りの原子数、 N_{Al} , N_{In} は成分 Al, In のモル分率、 k は Boltzmann の定数、 $[u+j(x)]$ は混合の configurational energy、 g は acoustic energy、 v は re-

(7) W.M. Mueller: *Energetics in Metallurgical Phenomena*, Vol. II Ed. Gordon and Breach, New York, (1965), 55.

(6) F.E. Wittig, et al: Z. Metallk., 54 (1963), 581, 582.

duced interaction energy, α は short-range order parameter および P_{Al} は In 原子の最近接原子として Al 原子を見出す確率を示す。

Table 2 で α は正の値をもち, like pair (同種の pair) をつくり二液相になる傾向を示し, また short-range order がなく, clustering (集合化) の性質を表わす. $N_{Al} 0.15$ の組成は 0.05 のものより like pair の程度が強く, 状態図でも 0.15 は 2 液相範囲, 0.05 は均一相範囲である事実とも合致している. v の値ではこの計算の組成範囲では組成により interaction energy が変わらないことがわかり, また $N_0 g$ の値が $N_0[u+j(x)]$ の値に比べて非常に小さく, これは混合の熱振動のエネルギーの混合自由エネルギーへの寄与があまりないことを示している. ΔS^{ex} と α の値を考えあわせると, これらの組成では, この溶液は正規溶液に近いことがわかり, これは前にのべた α 関数からの傾向と合致している。

IV. 結 言

アルミニウム合金の一つである熔融アルミニウム-インジウム系合金の活量を起電力法により, アルミニウムのモル分率 0.05, 0.10, 0.15, 0.25, 0.45, 0.60, 0.75, 0.90 の八つ

の組成に対して 700°C から 950°C の温度範囲で決定し, これに基づいて他の熱力学的諸量を導き出し考察をした。

この系の両元素の活量は Raoult の法則から甚だしく正に偏倚し, また温度が高い場合が Raoult の法則に近づき, 二液相内では組成に関係なく, 一定温度では一定の活量を示すことは一般の場合と同様である. なお活量の実測値を状態図の液相線から算出した値, および統計熱力学から導いた Lumsden model から算出した値と比較検討し, アルミニウムの含有率の小さいところでは前者とよく合い, 大きいところでは後者とよく合うことを認めた. また無限希薄溶液における活量係数 f° の値はアルミニウム, インジウムに対してそれぞれ 11.4, 13.2 の値を得た. なお混合熱については Wittig らの高温カロリメータによる測定値と全組成にわたつてよく合致した. さらに二液相線を起電力の値から決定し, その臨界点の温度, 組成, 活量としてそれぞれ 878°C, $N_{Al}=0.72$, $\alpha_{Al}=0.916$ を得た. なお quasichemical の近似式を使つて interaction energy と short-range order を算出し微視的考察を加えた。

終りにあたり終始懇篤なご鞭撻を賜つた東北大学名誉教授 小野健二博士ならびに海外技術協力事業団に厚く御礼申し上げます。