溶融アルミニウム-錫およびアルミニウム- ガリウム合金の熱力学的研究*

李 容 根** 矢 沢 彬***

Yong Keun Lee and Akira Yazawa : Thermodynamic studies of Molten Aluminum-Tin and Aluminum-Gallium Systems. Using the same method as in a previous study for molten aluminum-indium alloys, the measurement of emf of the cells

for molten aluminum-tin and aluminum-gallium alloys has been carried out. In the molten Al-Sn system, the activities obtained show considerable positive deviations from Raoult's law and agree well with those estimated from the liquidus line. On the other hand, the activities derived for the molten Al-Ga system obey Raoult's law fairly well. The activity coefficients determined at infinite dilution are 4.05 for aluminum and 7.11 for tin in the aluminum-tin system at 800°C, and those in the aluminum-gallium system at 700°C are 1.15 and 1.27 for aluminum and gallium, respectively. Other thermodynamic properties of both molten systems have then been derived from experimental data and the heats of mixing obtained are in good agreement with those determined directly with calorimeter by Wittig. The experimental results obtained agree fairly well with the values calculated with models based upon statistical thermodynamics in both aluminum-tin and aluminum-gallium systems. Furthermore, the interaction energy and the short-range order in both systems have been evaluated by the aid of the theory of quasichemical approach, and the results obtained show reasonable agreement with those derived by the classical thermodynamic method.

(Received August 7, 1968)

** 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)

*** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)
* 溶融アルミニウム合金に関する熱力学的研究 (第2報)

I. 緒 言

溶融アルミニウム中の他元素の挙動をしらべ、アルミニウム冶金に関する基礎知識を得るために、報告者らは前報⁽¹⁾において起電力法によつて、アルミニウム-インジウム系合金について活量を決定し、種々の熱力学的性質を考察した。アルミニウム-錫系およびアルミニウム-ガリウム系合金の融体に対しても起電力法による活量の測定が可能であるので、つづいてこれらの系について測定を行なつた。このうちでアルミニウム-錫系については Tihomirov ら⁽²⁾の報告があるが、その測定結果には疑問がある。またアルミニウム-ガリウム系については測定結果の報告はまだみあたらないが、その状態図からみて理想溶液に近いことが期待される。なおこれらの系について統計熱力学の面からもモデルの適用を試み、また原子相互作用、短範囲規則度などを算出して考察をした。

II. 実 験 方 法

この二つの系に対する濃淡電池の構成はそれぞれつぎのとおりで、実験方法は前報⁽¹⁾に述べたものとほとんど同様である。

III. 測定結果および考察

測定した起電力と温度との関係をアルミニウム-錫系は

Fig. 1 Plots of emf values against temperatures for liquid Al-Sn alloys

Fig. 1, アルミニウム-ガリウム系は Fig. 2 に示す。両系とも図にみるように起電力は温度の 1 次関数であり、温度係

Fig. 2 Plots of emf values against temperatures for liquid Al-Ga alloys

数は正である。またその値は合金のアルミニウムの含有率が小さいほど小である。これらの起電力の測定値から合金中のアルミニウムの活量 a_{Al} を求めた。

アルミニウム-錫系に対しては 800 °C, アルミニウム-ガリウム系に対しては 700 °C での活量を算出して組成との関係を図に示すとそれぞれ Fig. 3 と Fig. 4 のようになる。またこれらのアルミニウムの活量から Gibbs-Duhem の関係式をつかつて、錫およびガリウムの活量を算出してそれぞれ Fig.

Fig. 3 Activity curves in liquid Al-Sn system at 800 °C

— Obtained in this work
 --- Calculated from liquidus line
 - · - Obtained by Tihomirov et al

3 と Fig. 4 に示した。

アルミニウム-錫系においては、両成分の活量は Raoult の法則から相当正に偏倚している。この正の偏倚はアルミニウムと錫の原子間に斥力が作用していることを示し、その程度も相当大きい。そしてこの温度におけるアルミニウム-錫系のアルミニウムの活量と組成との関係曲線は、同

(1) 矢沢, 李: 本誌, **33** (1969), 318.

(2) A.A. Tihomirov, et al: Tsvetnaja Metallurgija, **4** (1966), 22.

系の状態図から求めた活量曲線(破線)とよく合致する。
Fig.3において鎖線は Tihomirov ら⁽²⁾の同温における測定

Fig.4 Activity curves in liquid Al-Ga system at 700°C
— Measured in this work
--- Calculated from liquidus line

結果であるが報告者らの測定値とは相当の差を示している。Tihomirov らは電極の導線としてタングステン線をつかつているが、タングステンは 650°C でアルミニウム中に 1.5 wt% 固溶すると報告されている⁽³⁾。Tihomirov らの測定温度は 700°C から 850°C までの範囲になっているが、この温度範囲ではアルミニウム-タングステン系の状態図⁽³⁾ではタングステンがアルミニウムにとけていくことが示されている。このことは起電力に対する誤差の原因の一つとみられる。著者らの測定結果が状態図からの計算値と、また後述する Wittig らの測定値と合致することを考えあわせ、本研究の結果の方が正しいものと考えられる。

アルミニウム-ガリウム系に対する活量と組成との関係曲線は、Fig.4 でみられるようにほとんど Raoult の法則にしたがっていて、わずかに正に偏倚を示している。これはアルミニウム-ガリウム系合金の溶液は理想溶液に近いことを示している。Fig.4 の破線は 700°C におけるアルミニウム-ガリウム系中のアルミニウムの活量を同系の状態図から求めたものである。この活量曲線も Raoult の法則に相当よくしたがつていることがわかる。

無限希薄溶液における活量係数 i° の値は、この実験の結果ではアルミニウム-錫系で 800°C においてアルミニウム、錫に対してそれぞれ 4.05, 7.11, アルミニウム-ガリウム系で 700°C において、それぞれ 1.15, 1.27 となつた。後者の場合は理想溶液に対する値に近い。

起電力の実測値から算出した活量の値から両系の他の熱力学的諸量をつぎの諸式から導き出した。

$$\Delta \bar{G}_1 = -nFE = RT \ln a_1$$

(3) M.Hansen, et al: *Constitution of Binary Alloys*, (1953), 147, 148.

$$\Delta \bar{G}_2 = RT \ln a_2$$

$$\Delta G = N_1 \Delta \bar{G}_1 + N_2 \Delta \bar{G}_2$$

$$\Delta G^{\text{id}} = RT (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$$

$$\Delta \bar{G}_1^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_1$$

$$\Delta G^{\text{ex}} = N_1 \Delta \bar{G}_1^{\text{ex}} + N_2 \Delta \bar{G}_2^{\text{ex}}$$

$$\Delta \bar{H}_1 = -nF [E - T (\partial E / \partial T)_{N,P}]$$

$$\Delta \bar{H}_2 = - \int_0^{H_1} (N_1 / N_2) d \Delta \bar{H}_1$$

$$\Delta H = N_1 \Delta \bar{H}_1 + N_2 \Delta \bar{H}_2$$

$$\Delta H^{\text{ex}} = \Delta H$$

$$\Delta \bar{S}_1 = nF (\partial E / \partial T)_{N,P} = (\Delta \bar{H}_1 - \Delta \bar{G}_1) / T$$

$$\Delta S^{\text{ex}} = (\Delta H^{\text{ex}} - \Delta G^{\text{ex}}) / T$$

まず両系の混合自由エネルギーについて成分アルミニウム、錫およびガリウムのそれぞれの部分モル自由エネルギー、 $\Delta \bar{G}_{\text{Al}}$, $\Delta \bar{G}_{\text{Sn}}$, $\Delta \bar{G}_{\text{Ga}}$, 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} の値を算出し、アルミニウム-錫系に対して 800°C における値を Fig.5 に示した。図でみるように、アルミニウム-錫系では ΔG^{id} に比べて ΔG は相当小さい負の値をもち、混合しにくく、活量が正に偏倚することを示している。アルミニウム-ガリウム系では ΔG の値は ΔG^{id} に近い値を示した。

Fig.5 Free energy of mixing in liquid Al-Sn system at 800°C

つぎに部分モル混合熱 $\Delta \bar{H}_{\text{Al}}$, $\Delta \bar{H}_{\text{Sn}}$, $\Delta \bar{H}_{\text{Ga}}$ および混合熱 ΔH を求めて、Al-Sn 系に対して Fig.6 に示した。ここでアルミニウムの部分モル混合熱はその起電力とその温度係数から出し、錫とガリ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。Fig.6 でみるようにアルミニウム-錫系の混合熱の値は正に相当大きく偏倚し、吸熱を示し、アルミニウムと錫の原子間に斥力が作用することがわかる。Fig.6 の実線は実験結果に基づいて 800°C で計算した結果を示し、鎖線は Wittig ら⁽⁴⁾が高温カロリメータで直接測定した結果を示しているが、本実験結果とよく合致している。またアルミニウム-ガリウム系についてはその値は後の Fig.9 にもみら

(4) F.E.Wittig, et al: *Z. Metallk.*, **54** (1963), 581.

れるようになり小さい。

つぎにエントロピーについて、成分アルミニウム、錫、

Fig. 6 Heat of mixing in liquid Al-Sn system
— This work at 800°C
--- Result obtained by Wittig et al

ガリウムの部分モルエントロピー $\Delta \bar{S}_{Al}$, $\Delta \bar{S}_{Sn}$, $\Delta \bar{S}_{Ga}$, 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} の値を算出し、アルミニウム-錫系に対して 800°C の値を Fig. 7 に示した。

Fig. 7 Entropy of mixing in liquid Al-Sn system at 800°C

さらに両系の混合の過剰自由エネルギー ΔG^{ex} , 過剰エントロピー ΔS^{ex} をそれぞれ算出し、混合熱とともに、アルミニウム-錫系では 800°C, アルミニウム-ガリウム系では 700°C における値を Fig. 8 と Fig. 9 に示した。これら両系の ΔS^{ex} の値が非常に小さいがゼロではないことから完全な正規溶液ではないことがわかる。これらの図で鎖線で示した曲線は後述する統計熱力学のモデルによる計算値で、それぞれ実験結果と相当よく合致している。

両系のアルミニウムの α 関数を算出し、アルミニウム-錫系では 800°C, アルミニウム-ガリウム系では 700°C におけるそれらの組成との関係を Fig. 10 に示す。図でみるようにアルミニウム-錫系ではアルミニウムの含有率の小さい組成範囲では正規溶液, 多いところでは subregular

solution の性質を示し、またアルミニウム-ガリウム系では全組成範囲にわたってほとんど正規溶液の性質を示して

Fig. 8 Excess quantities of mixing in liquid Al-Sn system at 800°C
— Experimental values in this work
--- Values calculated with model

Fig. 9 Excess quantities of mixing in liquid Al-Ga system at 700°C
— Experimental values in this work
--- Values calculated with model

Fig. 10 α -function of Al for liquid Al-Sn and Al-Ga systems

いる。

つぎにこの両系について統計熱力学の面から考察をする。これらの系に対する α 関数の考察で、アルミニウム-錫系は組成によつて正規溶液と subregular solution の傾向があり、アルミニウム-ガリウム系は正規溶液の傾向がある。これら両系に対してつぎのモデル⁽⁵⁾の適用を試みた。

$$\Delta H = N_1 N_2 \sum_{\nu=0.1} A_{\nu} (N_1 - N_2)^{\nu}$$

$$\Delta S^{ex} = N_1 N_2 \sum_{\nu=0.1} B_{\nu} (N_1 - N_2)^{\nu}$$

これらの式の ν の値を 1 までとると

$$\Delta H = N_1 N_2 [A_0 + A_1 (N_1 - N_2)]$$

$$\Delta S^{ex} = N_1 N_2 [B_0 + B_1 (N_1 - N_2)]$$

となり、これらをアルミニウム-錫系に対して適用し、係

(5) E.A. Guggenheim: Trans. Faraday Soc., **33** (1937), 151.

数 A_0, A_1, B_0, B_1 を決定するとつぎようになる。

$N_{Al} \leq 0.3$ では

$$\Delta H = 3550 N_{Al} N_{Sn}$$

$$\Delta S^{**} = N_{Al} N_{Sn} \quad (B_0 = 1)$$

$N_{Al} > 0.3$ では

$$\Delta H = N_{Al} N_{Sn} [4050 + 1250 (N_{Al} - N_{Sn})]$$

$$\Delta S^{**} = N_{Al} N_{Sn} [1.2 + 0.7 (N_{Al} - N_{Sn})]$$

すなわちこの系ではアルミニウムの含有量がモル分率で約 0.3 またはそれ以下では正規溶液で、それ以上では sub-regular solution の性質を示すので、そのモデルも変ってくる。このモデルで算出したこの系の 800°C における過剰混合熱 $\Delta H^{**} (= \Delta H)$ 、過剰エントロピー ΔS^{**} および過剰自由エネルギー ΔG^{**} の値を実測値と比較して Fig. 8 に示した。図で鎖線はこの値をあらわす。これによつて前記のモデルがこの系に相当よくあうことがわかる。

つぎにアルミニウム-ガリウム系に対して前記のモデルの係数を決めるとつぎのような式になる。

$$\Delta H = 1267 N_{Al} N_{Ga}$$

$$\Delta S^{**} = 0.93 N_{Al} N_{Ga}$$

このモデルにより、この系の 700°C における混合熱 ΔH 、過剰エントロピー ΔS^{**} および過剰自由エネルギー ΔG^{**} の値を算出して鎖線で Fig. 9 に示す。完全な正規溶液ではな

mann の定数、 $[u+j(x)]$ は混合の configurational energy, g は acoustic energy, v は reduced interaction energy, α は short-range order parameter および P_1 は原子 2 の最近接原子として原子 1 を見出す確率を示す。アルミニウム-錫系について 800°C におけるこれらの値を算出して Table 1 に示す。表でみるように short-range order parameter は正の値をもち、これは like pair をつくりやすい傾向があり、活量が Raoult の法則から正に偏倚することを示し、アルミニウム 0.1 モル分率の組成ではその絶対値が小さく、原子配列が random な正規溶液に近い性質をもつことがわかる。 v の値は interaction energy がアルミニウム 0.1 と 0.7 モル分率の組成でわずかながらかわつていていることを示している。これはこの系の正規溶液と subregular solution の部分の差からくるものと考えられる。アルミニウムの含有率の小さい部分は α の絶対値が小さく、 ΔS^{**} も小さいことから正規溶液に近い部分とみられ、前述の正規溶液のモデルの適用性、 α 関数の性質などとよくあう。また $N_0 g$ の値と $N_0 [u+j(x)]$ の値を比べてみると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小さいこともうかがわれる。

またアルミニウム-ガリウム系について 700°C におけるこれらの値を同様に算出して Table 2 に示した。

Table 1 Interaction energies and short-range order in Al-Sn alloy at 800°C

N_{Al}	ΔH (cal/mol)	ΔS^{**} (cal/deg-mol)	$N_0[u+j(x)]$ (cal/mol)	$N_0 g$ (cal/deg-mol)	v	α
0.1	340	0.08	390	-0.11	0.25	0.02
0.7	980	0.30	500	-0.19	0.28	0.06

Table 2 Interaction energies and short-range order in Al-Ga alloy at 700°C

N_{Al}	ΔH (cal/mol)	ΔS^{**} (cal/deg-mol)	$N_0[u+j(x)]$ (cal/mol)	$N_0 g$ (cal/deg-mol)	v	α
0.1	120	0.09	135	-0.10	0.04	0.003
0.7	260	0.18	125	-0.09	0.04	0.004

いから実測値と全く合致はしないが相当よくあうことがわかる。

なお、これら両系の原子相互作用のエネルギーと short-range order parameter を quasichemical approach⁽⁶⁾ をつかつて算出して考察する。

$$\Delta H = Z N_0 N_1 N_2 (1 - \alpha) [u + j(x)]$$

$$\Delta S^{**} = |\alpha| k N_0 [N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2]$$

$$- Z N_0 N_1 N_2 (1 - \alpha) g$$

$$v = 2 [u + j(x) + g T] / k T$$

$$\alpha = N_1 N_2 v = 1 - (P_1 / N_1)$$

ここで Z は配位数、 N_0 はモル当りの原子数、 k は Boltz-

表でみるようにこの系では short-range order parameter の絶対値がアルミニウムのモル分率の大小にかかわらず非常に小さく、したがって原子配列がほとんど randomであることを示す。また reduced interaction energy が組成の変化によつてかわらない。これらのことはこの系がほとんど理想溶液の性質をもつことを表わし、前述の種々の考察結果と合致する。

IV. 結 言

熔融アルミニウム-錫系、アルミニウム-ガリウム系合金のアルミニウムの活量を起電力法によつて決定した。アルミニウム-錫系では両成分の活量は Raoult の法則から相当正に偏倚し、状態図から求めた活量の値とよく合致した。

(6) W.M. Mueller : *Energetics in Metallurgical Phenomena*, Vol II (1965), 55.

アルミニウム-ガリウム系では両成分の活量が Raoult の法則に相当よくしたがうことがわかった。またこれら両系の無限希薄溶液における活量係数 γ° の値はアルミニウム-錫系では 800°C でアルミニウム、錫についてそれぞれ 4.05, 7.11, アルミニウム-ガリウム系では 700°C でアルミニウム、ガリウムに対してそれぞれ 1.15, 1.27 が得られた。活量から他の熱力学的諸量を導き出して考察した。アルミニウム-錫系で活量から算出した混合熱は Wittig らの直接測定した混合熱とよく合致した。またこれらの系に統計熱力

学から導き出した溶液のモデルを適用し相当よくあうことがわかった。なお quasichemical approach をつかつてこの両系の原子間の相互作用のエネルギー short-range order parameter を算出して、それらの値から推定される微視的性質を実測値から得られた巨視的性質と比較考察してよく合致することが見出された。

終りに種々ご配慮いただい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のご厚意に感謝する。