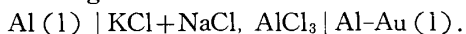


# 起電力および分配平衡の測定による Al-Au 系 二元合金の熱力学的研究

李 容 根\* 矢 沢 彬\*\*

Thermodynamic Study of the Liquid Aluminum-Gold System. By Yong Keun LEE and Akira YAZAWA.

Thermodynamic properties of the liquid aluminum-gold system have been studied using the electromotive force method and the distribution method. The values of electromotive force for the following reversible galvanic cell have been determined in the temperature range 700° to 980°C.



In the Al-Au system, an intermetallic compound  $\text{AuAl}_2$  having a melting point of 1060°C is formed. For the composition range near this compound, measurements were done by the distribution method at 1100°C, because the emf measurement cannot be used at high temperature.

The derived activities of aluminum and gold exhibit large negative deviations from Raoult's law, the activity coefficients determined at infinite dilution being 0.00013 and 0.0025 at 1100°C for aluminum and gold, respectively. The activities of the two components have also been calculated from the heats of fusion of two intermetallic compounds,  $\text{AuAl}_2$  and  $\text{Au}_2\text{Al}$ , the values being in reasonable agreement with measured ones. The activity coefficients for this liquid solution have been determined as follows:

$$RT \ln \gamma_{\text{Al}} = -8170 (1 - N_{\text{Al}})^2 - 16330 (1 - N_{\text{Al}})^3$$

$$RT \ln \gamma_{\text{Au}} = -32660 (1 - N_{\text{Au}})^2 + 16330 (1 - N_{\text{Au}})^3$$

Other various thermodynamic quantities have also been derived and discussed.

(Received June 14, 1969)

## 1. 緒 言

溶融アルミニウム合金系の熱力学的性質を明らかにするため、著者らは一連の研究<sup>1), 2)</sup>を行なっているが、本報告では Al-Au 二元合金系をとりあげ、起電力および分配平衡の測定を行なった。Al-Au 系は塩素に対するポテンシャルの差が大きく、NaCl, KCl を電解質とする可逆電池による起電力測定に適する系であるが、第 1 図<sup>3)</sup>に見るように Al 0.66 モル分率付近に金属間化合物  $\text{AuAl}_2$  があって、その融点は 1060°C となっている。このような高温では起電力測定法ではその測定結果が不正確になり易いので、この化合物の組成を中心とする Al 0.45 から 0.75 モル分率までの範囲については分配平衡測定法で、その他の組成については起電力測定法で実験を行なった。分配平衡法は Al と Pb が溶融状態で相互溶解度が小さく、二液相に分れるので、この両金属に Au を 1100°C で分配平衡させ、Au-Pb 系の活量の値を利用して、Al-Au 系の Au の活量を決定した。この系についての活量測定に関する従来の報告は見当たらない。

## 2. 実験方法

起電力測定は既報<sup>1)</sup>で述べた方法を用いたので、その詳細は省略する。電池の構成はつぎの通

選鉱製錬研究所報告 第 517 号, 溶融アルミニウム合金に関する熱力学的研究 第 3 報

\* 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

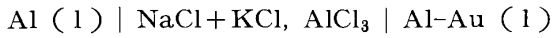
\*\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 矢沢 彬, 李 容 根: 金属誌, **33** (1969), 318.

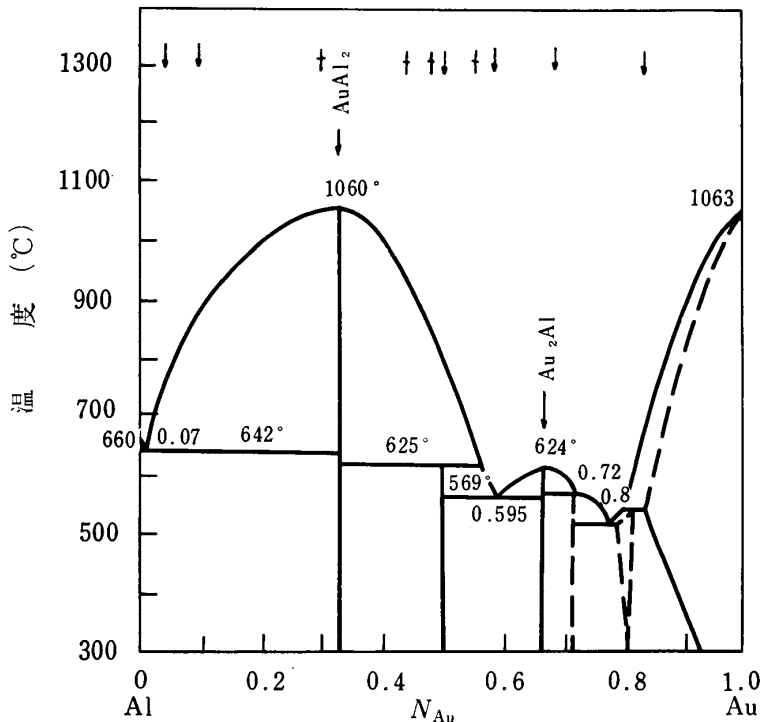
2) 李 容 根, 矢沢 彬: 金属誌, **33** (1969), 323.

3) M. Hansen, & K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, (1958), 69, McGraw-Hill.

りである。



起電力測定は合金極の組成により多少異なり 720°C から 980°C までの範囲にした。合金極の組成は融点の高い範囲をさけて、アルミニウムのモル分率で 0.15, 0.30, 0.41, 0.48, 0.90 および 0.95 の 6 種類にした。第 1 図の上方にその組成を ↓ 印で示してある。



第 1 図 Al-Au 系状態図

↓ e.m.f. 法試料組成  
+ 分配平衡法試料組成

分配平衡法では加熱炉として堅型シリコニット炉（外径 180mm，内径 60mm，高さ 380mm）を用い，試料は Pb は 99.999 wt%，Al, Au はともに 99.99 wt% 以上のものを，およそ所定の組成になるように 15g~20g を秤取し，高アルミナ質タンマン管（内径 10mm）に入れてとかし，加熱温度は 1100°C にした。試料は Al-Au 系において Al モル分率 0.45 から 0.75 の範囲で 4 種類にした。第 1 図の上方にその組成を + 印で示す。炉温は Pt-PtRh (13%Rh) 熱電対とパルス型 PID 調節計で所定温度に ± 1°C で制御した。試料を入れたタンマン管は不透明石英管（外径 20mm，長さ 530mm）に入れて常温で清浄アルゴンガスを充した後，加熱して所定の温度（1100°C）にあげて 4 hr 試料を保持し十分に分配平衡に到達するようにした。加熱中はたえず清浄アルゴンガスを溶融試料表面に流入して，空気の侵入を防いだ。平衡した後急冷して得た試料は上下二層に分れているのが肉眼でもはっきり認められた。各層の合金は化学分析と原子吸光分光分析で各成分の含有率を決定した。

保持し十分に分配平衡に到達するようにした。加熱中はたえず清浄アルゴンガスを溶融試料表面に流入して，空気の侵入を防いだ。平衡した後急冷して得た試料は上下二層に分れているのが肉眼でもはっきり認められた。各層の合金は化学分析と原子吸光分光分析で各成分の含有率を決定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 1) 起電力測定結果と活量

測定した起電力と温度との関係を第 2 図に示す。図で見ると各組成に対する起電力の値は温度の一次関数である。それらの温度係数は負で，その絶対値は合金中のアルミニウムの含有率が小さい程大である。実験した範囲では安定した測定値を得た。

これらの起電力の値からアルミニウムの活量をつぎの式

$$RT \ln a_{\text{Al}} = -nFE \dots\dots\dots (1)$$

によって求めて 1100°C における値を第 3 図に ○ 印で示した。ここで 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) を表わす。従来の研究<sup>4)</sup>では n は 3 とされており，本実験でもこの値をとって矛盾のない結果が得られた。

## 2) 分配平衡測定結果からの活量の推定

分配平衡実験から得た試料の上下二層を化学分析と原子吸光分光分析をした結果は第4図に○印で示した。図で見ると Al と Pb は相互溶解度が非常に小さく、二液相をつくるので、これに Au を添加して溶融すると Au が Al と Pb に分配平衡する。このとき Au の化学ポテンシャルは両相において相等しくなり、つぎの関係が成立する。

$$a_{\text{Au}}(\text{Al-Au 相}) = a_{\text{Au}}(\text{Pb-Au 相}) \dots\dots\dots (2)$$

基本になる Au-Pb 系の活量については Hultgren<sup>5)</sup> によるつぎのデータを用いた。

$N_{\text{Au}}$	0.9	0.8	0.69	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
$a_{\text{Au}}$	0.88	0.73	0.55	0.445	0.34	0.24	0.16	0.09	0.037

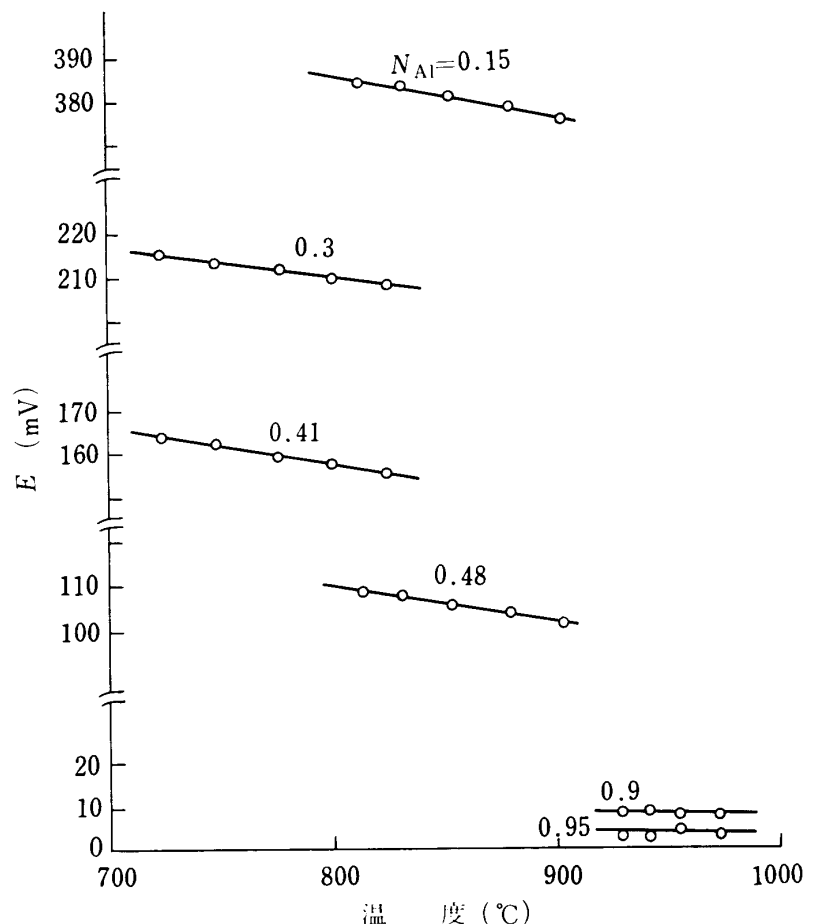
これは 873°K における値である。このうち本実験において分配平衡測定法に利用する範囲は第4図で見ると、 $0 < N_{\text{Au}} < 0.1$  の範囲である。この範囲における上記の値について活量係数と組成との関係を導き出すとつぎのようになる。

$$RT \ln \gamma_{\text{Au}} = -2,300(1-N_{\text{Au}})^2 + 200(1-N_{\text{Au}})^3 \quad (0 < N_{\text{Au}} < 0.1) \dots (3)$$

この式から  $0 < N_{\text{Au}} < 0.1$  の組成範囲における 1,100°C での Au の活量が求められる。

ところで分配平衡による活量測定の際、いつでも問題になることは、分離平衡する2相がそれぞれ完全に二元系融体として共役するのではなく、若干の相互溶解により三元系融体同志の二液相となることで、相互溶解が大きな場合には活量の正確な推定が困難になる。幸い本系の場合には第4図にみるように、Au 添加により Al-Pb 間二液相の相互溶解度は増大する様子はなく、逆に Pb 相への Al の溶解は Au 添加により減少しており分配平衡による活量決定にとっては好都合な系ということが出来る。すなわち Au-Pb 相に対する少量の Al および Al-Au 相に対する少量の Pb の溶解量に対しては、どのように補正しても結果に大きな違いはもたらさない。

具体的な活量決定法としては共役する2相は Al-Au と Au-Pb の二元系とみなし、第3元素の溶解はないものとみなした。すなわち第4図において同一共役線およびその延長上の諸点(例

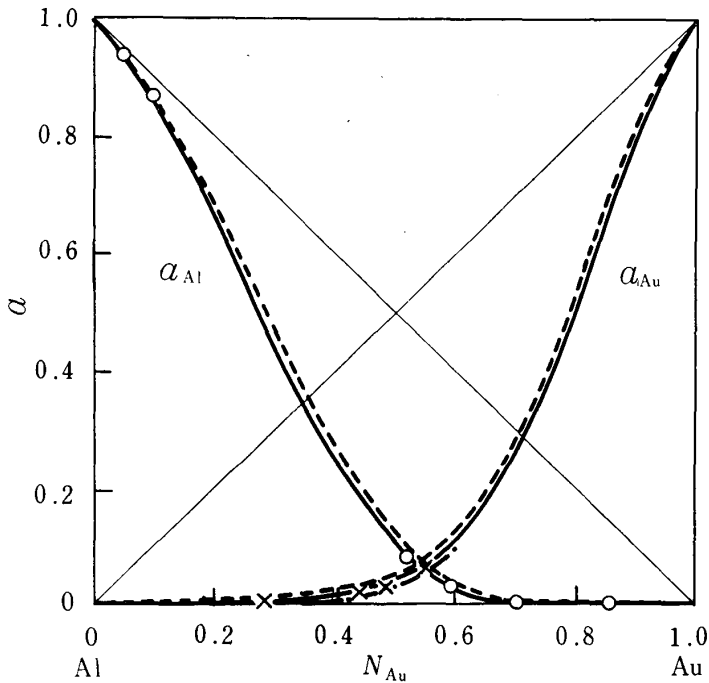


第2図 起電力と温度との関係 (Al-Au系)

4) T. C. Wilder, & J. Elliott: J. Electrochem. Soc., 107 (1960), 631.

5) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson, & K. K. Kelley: Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, (1963), 486, John Wiley & Sons.

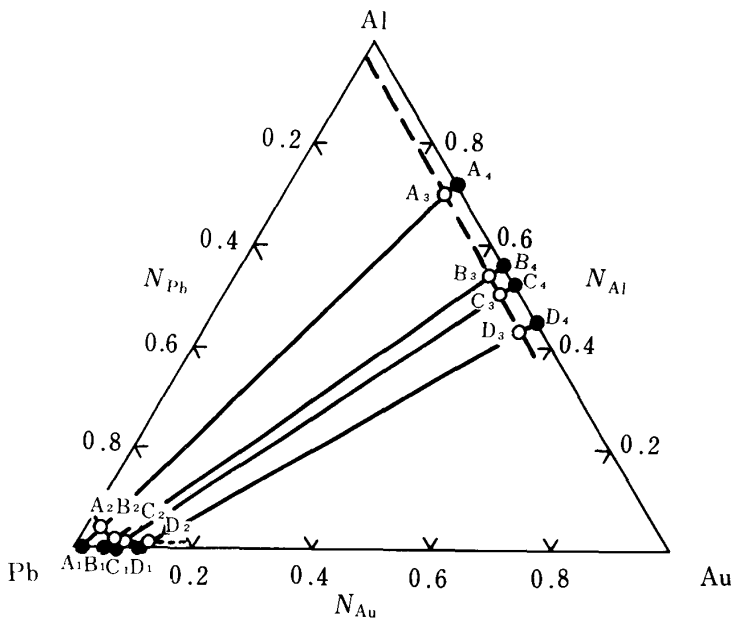
例えば  $A_1, A_2, A_3$  および  $A_4$ ) での Au の活量は同一であるとした。ここで Au の活量は Au-Pb



第3図 活量と組成との関係 (Al-Au系, 1100°C)

- e. m. f. 法
- ×— 分配平衡法
- 理論値
- 合成値

系において前述の(3)式で算出した。その結果を Al-Au 系の Au の活量として第3図に組成に対して描くと×印のようになる。一方後述する  $AuAl_2$  と  $Au_2Al$  の2つの金属間化合物の融解熱から Al-Au 二元系における活量を算出して、第3図に組成に対して描くと破線のようになり、×印とわずかにずれるが概してよく一致する。つぎに Au の活量の算出値から Gibbs-Duhem の式をつかって Al の活量を算出すると同図の破線のようになり、起電力から出した活量の値とほぼ合致する。すなわち分配平衡測定法から得た活量の値は  $AuAl_2$  と  $Au_2Al$  の融解熱から算出した値と概して一致し、後者の計算値は起電力測定から得た活量の値とほぼ合致することがうかがわれる。



第4図 Al-Pb-Au 系の二液相範囲と共役線 (1100°C)

- 測定結果
- 共役線
- 二液相境界線

Al-Au 系における起電力測定の誤差は  $N_{Al}$  0.15~0.48, 0.9~0.95 の組成範囲, 832~940°C の温度範囲で  $\pm 0.014 \sim \pm 0.077$ mv の値となり、これらはそれぞれ  $\pm 0.01\%$ ,  $\pm 0.02\%$  にあたる。またこの系の  $N_{Al}$  0.45~0.75 の組成範囲の分配平衡測定の範囲では、Al, Au および Pb の3成分の分析結果において 0.01~1.79wt% の誤差をもたらした。

### 3) Al, Au の活量とこの系のモデルの決定

前述の起電力測定法と分配平衡測定法から得た実測値と  $AuAl_2$  および  $Au_2Al$  の2つの化合物の融解熱から算出した値とをまとめて、Al-Au 系の両成分 Al, Au の活量

を決定し、1100°C におけるこれらの値を第3図に実線で示した。

このようにして決定した活量は両成分とも Raoult の法則からかなり大きく負に偏倚するが中間化合物を有する系として当然の傾向である。

なお以上の測定値を用いて、この系の両成分の活量係数と組成との関係式を導き出すとつぎのようになる。

$$RT \ln \gamma_{Al} = -8,170(1 - N_{Al})^2 - 16,330(1 - N_{Al})^3 \dots\dots\dots (4)$$

$$RT \ln \gamma_{Au} = -32,660(1 - N_{Au})^2 + 16,330(1 - N_{Au})^3 \dots\dots\dots (5)$$

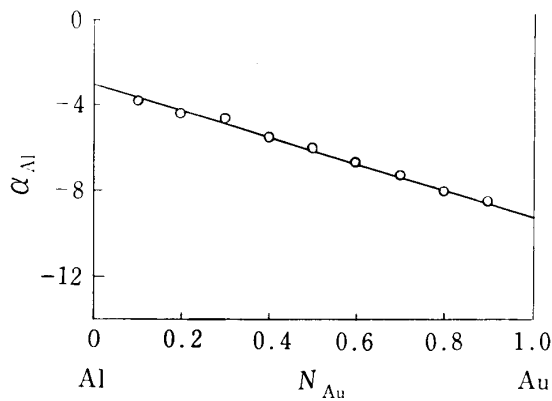
ここで 1100°C におけるこの系の両成分に対する式はつぎのようにかきあらわされる。

$$\log \gamma_{Al} = -1.3(1 - N_{Al})^2 - 2.6(1 - N_{Al})^3 \dots\dots\dots (6)$$

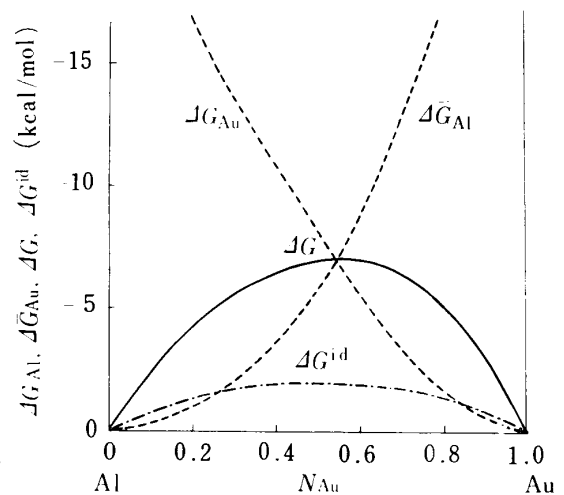
$$\log \gamma_{Au} = -5.2(1 - N_{Au})^2 + 2.6(1 - N_{Au})^3 \dots\dots\dots (7)$$

つぎにこの系の無限希薄溶液における活量係数  $\gamma^\circ$  は 1100°C において Al, Au に対してそれぞれ 0.00013 と 0.0025 の値となり、非常に小さい値を示す。

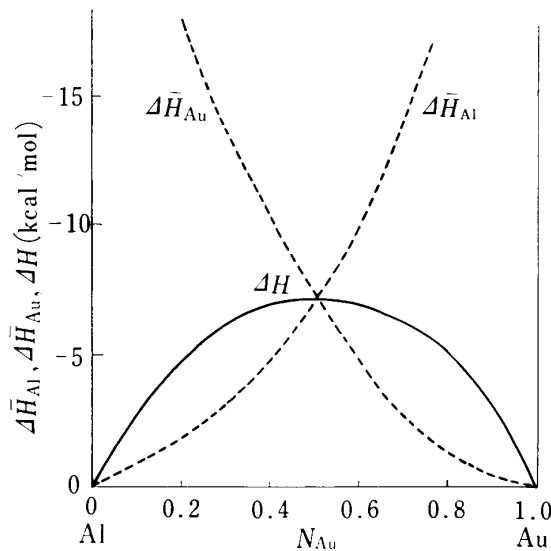
またこの系のアルミニウムに対する  $\alpha$  関数を導き出して 1,100°C における値を図に示すと第5



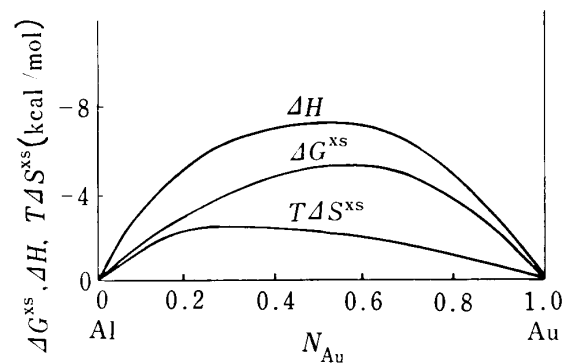
第5図  $\alpha_{Al}$  と組成との関係 (Al-Au系 1100°C)



第6図 混合自由エネルギー (Al-Au系1100°C)



第7図 混合熱 (Al-Au系 1000°C~1100°C)



第8図 過剰量 (Al-Au系 1100°C)

図の通りである。図で見ると、この系は sub-regular solution の性質をもつ傾向を示している。

4) Au<sub>2</sub>Al と AuAl<sub>2</sub> の融解熱からの活量計算

Al-Au 系合金には第1図で見ると、Au<sub>2</sub>Al と AuAl<sub>2</sub> の二つの化合物が存在する。これらの融解熱から活量を算出して起電力測定法と分配平衡法とからの結果をあわせ考察することにする。

まずこれらの化合物の融解熱の報告されている測定値がないので、Al と Au の融解熱から融解エントロピの加算性によって、それらの値を算出する。

$$\Delta H_f = \frac{T_{AmBn} \left( m \frac{\Delta H_A}{T_A} + n \frac{\Delta H_B}{T_B} \right)}{m+n} \dots\dots\dots (8)$$

ここで  $\Delta H_f$  は化合物の融解熱 (cal/mole),  $T_{AmBn}$  は化合物  $A_mB_n$  の融点 (°K),  $\Delta H_A, \Delta H_B$  はそれぞれ A, B 元素の融解熱  $m, n$  は化合物中の A, B 元素のそれぞれの原子数を示す。

化合物 Au<sub>2</sub>Al と AuAl<sub>2</sub> の成分である Au と Al の融解熱はそれぞれ 3050<sup>5)</sup>, 2600<sup>7)</sup> cal/mole をとり、融点はそれぞれ 1336°K, 932°K を用いると Au<sub>2</sub>Al と AuAl<sub>2</sub> に対して、それぞれの融点は第1図から 897°K と 1333°K であるから、融解熱は(8)式によりそれぞれ 3030 と 3490 cal/mole が得られる。

非対称の熱力学的性質をもつ系に対する化学ポテンシャルを表わすに下記の式<sup>6)</sup> が用いられている。

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln N_2 + (Q' + 2Q'')(1 - N_2)^2 - 2Q''(1 - N_2)^3 \dots\dots\dots (9)$$

ここで  $Q', Q''$  は成分1と2よりなる系での相互交換エネルギーである。また金属間化合物が出来る系で化合物の融点を  $T$ , 融解熱を  $\Delta H_f$  とすれば下記の式が成立つことが知られている。

$$\left( \frac{d^2 T}{dN_2^2} \right)_{\max} = - \frac{T}{\Delta H_f (1 - N_2)} \left( \frac{d\mu_2}{dN_2} \right)_{\max} \dots\dots\dots (10)$$

そして(9)式と(10)式から下記の関係が得られる。

$$\left( \frac{d^2 T}{dN_2^2} \right)_{\max} = - \frac{RT^2}{\Delta H_f N_2 (1 - N_2)} + \frac{2T(Q' + 2Q'')}{\Delta H_f} - \frac{6TQ''(1 - N_2)}{\Delta H_f} \dots (11)$$

また化合物の組成付近での温度変化は下記の式でかける。

$$T = a + b(N_2 - N_{2\max}) + c(N_2 - N_{2\max})^3 \dots\dots\dots (12)$$

ここで化合物はその組成で液相線に極大値をもつものである。(12)式から化合物 Au<sub>2</sub>Al と AuAl<sub>2</sub> に対して、それぞれ下記の値を得る。

$$\left( \frac{d^2 T}{dN_2^2} \right)_{\max} = -34,200 \dots\dots\dots (13)$$

$$\left( \frac{d^2 T}{dN_2^2} \right)_{\max} = -11,940 \dots\dots\dots (14)$$

(11), (13), (14) 式から  $Q', Q''$  の値を求めると

$$Q' = -53,730 \text{ cal/mole} \dots\dots\dots (15)$$

$$Q'' = -9,640 \text{ " } \dots\dots\dots (16)$$

を得る。ここで(9), (15) および(16)式から 1100°C における Al-Au 系に対して下記の式

6) O. Kubaschewski, E. Ll. Evans, & C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, (1967), 366, Pergamon Press.

7) B. P. Burylev: *Tsvetnaja Metallurgija*, 4, (1967), 35.

が得られる.

$$\log \gamma_{Au} = -5.48(1 - N_{Au})^2 + 3.07(1 - N_{Au})^3 \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$\log \gamma_{Al} = -0.875(1 - N_{Al})^2 - 3.07(1 - N_{Al})^3 \quad \dots\dots\dots (18)$$

これらの式から Au, Al の活量を算出した値を第3図に破線で示した. 同図で見ると, 起電力測定結果とよく合致し, 分配平衡測定の結果とのずれもあまり大きくない.

#### 5) 混合自由エネルギー, 混合熱および過剰量

この系の混合自由エネルギーについて, 両成分 Al, Au の部分モル量  $\Delta\bar{G}_{Al}$ ,  $\Delta\bar{G}_{Au}$ , 積分量  $\Delta G$  および理想溶液における積分量  $\Delta G^{id}$  をつぎの諸式

$$\Delta\bar{G}_{Al} = -nFE = RT \ln a_{Al} \quad \dots\dots\dots (19)$$

$$\Delta\bar{G}_{Au} = RT \ln a_{Au} \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$\Delta G = N_{Al} \Delta\bar{G}_{Al} + N_{Au} \Delta\bar{G}_{Au} \quad \dots\dots\dots (21)$$

$$\Delta G^{id} = RT (N_{Al} \ln N_{Al} + N_{Au} \ln N_{Au}) \quad \dots\dots\dots (22)$$

によって算出し, 1100°C における値を第6図に示した. 図で見ると, 混合の自由エネルギーは相当負に大きい値を示し, 中間化合物のある系の特徴をあらわしている.

混合熱については, この系の両成分の部分モル量  $\Delta\bar{H}_{Al}$ ,  $\Delta\bar{H}_{Au}$ , 積分量  $\Delta H$  をつぎの諸式

$$\Delta\bar{H}_{Al} = R \frac{\ln a_{Al}}{d(1/T)} \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$\Delta\bar{H}_{Au} = - \int_0^{N_{Al}} (N_{Al}/N_{Au}) d \Delta\bar{H}_{Al} \quad \dots\dots\dots (24)$$

$$\Delta H = N_{Al} \Delta\bar{H}_{Al} + N_{Au} \Delta\bar{H}_{Au} \quad \dots\dots\dots (25)$$

によって算出して 1,000°C ~ 1,100°C の温度範囲で算出した値を第7図に示す. 図で見ると, 混合熱も相当負に大きい値を示し, その絶対値が大きい割合に混合自由エネルギーの値との差が小さく,  $\alpha$  関数でもみられるように sub-regular solution からあまりはなれないことがうかがわれる. 一方この系に対する  $\xi$  関数をつぎの式

$$\xi = \frac{\Delta H}{N_{Al}(1 - N_{Al})} \quad \dots\dots\dots (26)$$

によって算出すると, 1100°C において

$$0 \leq N_{Al} \leq 0.33 \quad \text{では} \quad \xi = -40,000 + 3,400 N_{Al} \quad \dots\dots\dots (27)$$

$$0.33 \leq N_{Al} \leq 1 \quad \text{では} \quad \xi = -27,500 - 3,500 N_{Al} \quad \dots\dots\dots (28)$$

となり, ここでも sub-regular solution の傾向を示している.

つぎにこの系の熱力学的性質の過剰量  $\Delta G^{xs}$ ,  $\Delta H$ , および  $\Delta S^{xs}$  をつぎの諸式

$$\Delta G_{Al}^{xs} = RT \ln \gamma_{Al} \quad \dots\dots\dots (29)$$

$$\Delta G^{xs} = N_{Al} \Delta\bar{G}_{Al}^{xs} + N_{Au} \Delta\bar{G}_{Au}^{xs} \quad \dots\dots\dots (30)$$

$$T \Delta S^{xs} = \Delta H - \Delta G^{xs} \quad \dots\dots\dots (31)$$

によって算出して, 1,100°C における値を第8図に示す. 図でみるように, 過剰エントロピーは比較的小さい値を示している.

#### 4. 結 言

溶融アルミニウム-金系合金について起電力測定法と分配平衡測定法を併用して, その成分 Al と Au の活量を決定した. すなわち  $0 < N_{Al} \leq 0.45$  と  $0.75 \leq N_{Al} < 1$  の融点の低い組成範囲では起電力測定法を用い,  $0.45 < N_{Al} < 0.75$  の融点の高い範囲に対しては分配平衡法を用いた. また  $Au_2Al$  と  $AuAl_2$  の二つの化合物の融解熱を用いて両成分の活量を算出した値は, 実験結果からの値とよい合致をみた. 実験結果からこの系の活量係数と組成との関係式としてつぎの式を得た.

$$RT \ln \gamma_{Al} = -8,170(1 - N_{Al})^2 - 16,330(1 - N_{Al})^3$$

$$RT \ln \gamma_{Au} = -32,660(1 - N_{Au})^2 + 16,330(1 - N_{Au})^3$$

得られた両成分の活量はともに Raoult の法則から相当大きく負に偏倚する. また無限希薄溶液における活量係数  $\gamma^\circ$  の値は Al, Au に対して  $1,100^\circ\text{C}$  においてそれぞれ 0.00013 と 0.0025 となり非常に小さい値を示す. この系は  $\alpha$  関数ならびに  $\xi$  関数によると sub-regular solution の性質をもつ傾向を示している. なお活量の値から混合自由エネルギー, 混合熱および過剰量も導き出してこの系の熱力学的諸性質を明らかにした.