

溶融アルミニウム合金に関する熱力学的研究

著者	李 容 根
号	84
発行年	1969
URL	http://hdl.handle.net/10097/11039

氏名(本籍)	李 容 根(韓 国)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 第 8 4 号
学位授与年月日	昭和44年9月17日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	西歴1941年3月 大同鉱業大学採鉱冶金学科卒業
学位論文題目	溶融アルミニウム合金に関する熱力学的 研究

(主査)

審査委員	教授 矢沢 彬 教授 森岡 進
	教授 斎藤 恒三 教授 三本木貢治
	教授 大谷 正康

論 文 内 容 要 旨

序

アルミニウムは需要増加率のもっとも大きい重要な金属であるが、製錬、精製や合金製造などの基本になる溶融アルミニウム合金の熱力学的データは未だ極めて乏しい。

本論文は溶融アルミニウム合金に関する熱力学的性質を究明するため、系統的な研究を行なった結果をまとめたものである。

この研究で取扱った溶融アルミニウム合金系はAl-In, Al-Sn, Al-Ga, Al-Au, Al-Zn, Al-Te および Al-Ge の7つの二元系と Al-Sn-Gaおよび Al-In-Sn の2つの三元系であり、ほとんどすべて著者により始めて取上げられた系である。実験方法としては起電力測定法、分配平衡

測定法、露点法および混合熱測定法などを用いている。実験の測定値から活量、混合の自由エネルギー、混合熱、混合エントロピ、過剰量、 α 関数、無限希薄溶液における活量係数などの熱力学的諸量を導き出して古典熱力学の面から考察し、一方溶液の各種モデル、原子間相互作用エネルギー、原子間相互作用母係数、短範囲規則度パラメータなどについて統計熱力学の面からも考察している。

論文の内容は全7章からなり、測定および計算値をまとめた72の表と104の図面、計算および考察に用いた176の数式、69の参考文献を含めて総計302頁となっている。つぎに各章別にその概要を記述する。

第1章 緒 論

本研究の目的は溶融アルミニウムに種々の他金属を添加した場合のアルミニウムおよび添加元素の性質を究明することにより、アルミニウムの製錬、精製や地金あるいは合金の製造過程の改善に関する基礎知識を得ると共に、一般の金属溶液理論の発展に寄与することを期するにある。いままでの金属溶液の熱力学のあゆみを簡単に述べ、アルミニウム合金に関する従来の熱力学的研究の結果をあげ、本研究で用いた上述の各実験方法の特徴および実施上留意した点を記し、研究内容を要約している。

第2章 起電力測定による Al-In, Al-Sn, Al-Ga 系二元合金の研究

溶融 Al-In, Al-Sn および Al-Ga の3系の Al の活量を起電力測定法で決定した。本実験で用いた電池の構成はアルミニウムを負極、合金を正極とし、電解質は NaCl と KCl の共晶組成に $AlCl_3$ を少量添加したものを用いて、各系とも全組成範囲に亘り、680℃から940℃までの温度範囲で測定を行ない、その値から各系の各成分の活量、混合自由エネルギー、混合熱、混合エントロピの部分量および積分量、 α 関数、無限希薄溶液における活量係数 γ を導き出して考察している。Al-In 系の活量は Raoult の法則から甚だしく正に偏倚し、二液相内では一定温度では一定の活量を示している。状態図の液相線と統計熱力学のモデルからも活量を導き出して測定結果と比較検討している。Al-Sn 系では両成分の活量は Raoult の法則から相当正に偏倚し、Al-Ga 系では Raoult の法則から僅かに正に偏倚している。Al-In と Al-Sn 系の混合熱は従来報告のある Wittig らの高温カロリメータによる直接測定値とよく合致している。Al-In 系の二液相境界線は従来未確定とされていたが本実験の起電力測定値から決定を試みた。準化学の近似式をつかって3系の原子間の相互作用エネルギー、短範囲規則度パラメータを算出考察し、Self-interaction parameter も決定して、実験値から得られた巨視的性質と比較してよく合致することがみられた。本実験の結果 Al-In 系は非正則溶液、Al-Sn 系は Sub-regular solution、Al-Ga 系は

regular solution に近い性質を示している。Al-Ga 系についてはその成分の活量の値から粘性係数も算出して考察している。

第3章 起電力測定による Al-Sn-Ga, Al-In-Sn 三元系合金の研究

従来研究報告のない Al-Sn-Ga および Al-In-Sn の両三元系合金について熔融状態における熱力学的性質を明らかにするため、起電力法により、各系の活量を決定し、その値から他の熱力学的諸量を導き出して考察している。実験方法は第2章の場合に準じている。起電力測定は両系とも全組成範囲に亘って、Al-Sn-Ga 系では 690°C から 810°C、Al-In-Sn 系では 700°C から 790°C の温度範囲で行なっている。起電力の測定値から両系の成分の活量および他の熱力学的諸量を導き出すに Al-Sn-Ga 系に対しては Darken による三元系に対する Gibbs-Duhem の関係式を、Al-In-Sn 系に対しては Schumann による方法を使用している。

両三元系についての計算結果から得た値から、Al-Sn-Ga 系においては Sn-Ga、Al-In-Sn 系においては In-Sn の各二元系の成分の活量および過剰量も導き出している。

Al-Sn-Ga 系においては活量は3つの成分とも Raoult の法則から正に偏倚し、Al と Sn の活量は Al-Sn 側に近づくほど偏倚の程度が増大する。Al-In-Sn 系では Al の活量は全組成範囲で Raoult の法則から正に偏倚し、 N_{In} の値の大きい範囲で偏倚の程度が増大する。In の活量は In-Sn 側では負に、Al-In 側では正に偏倚する。Sn の活量は Al-Sn 側では全系に亘って正に、In-Sn 側ではほとんど負に偏倚するが N_{Sn} の大きい組成で僅かに正に偏倚する。

二元系 Sn-Ga 合金ではその活量は両成分とも全系に亘り正に偏倚し、In-Sn 系では Al は全系に亘り負に、Sn は N_{Sn} の値の小さい組成範囲では負に、大きい範囲では僅かに正に偏倚する。また、Al-Sn-Ga 系の活量については正則溶液のモデルから算出した値を測定結果と比較してよい合致をみた。なお両三元系に対する各成分間の原子間相互作用母係数も算出している。

第4章 起電力および分配平衡の測定による Al-Au 系二元合金の研究

熔融 Al-Au 系合金の熱力学的性質を明らかにするため、起電力および分配平衡の測定を行なっている。この系には金属間化合物 $AuAl_2$ があってその融点が 1,060°C となっておりこのような高温では起電力測定法ではその測定結果が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分配平衡法で、その他の組成については起電力測定法で実験を行なっている。分配平衡測定法では Al と Pb が熔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 1,100°C で分配平衡させ、Au-Pb 系の活量値を利用して Al-Au 系の Au の活量を決定している。

この系についての活量測定に関する従来の報告は見当らない。そこで同系中に存在する $AuAl_2$ と Au_2Al の 2 つの化合物の融解熱から統計熱力学的に活量を導き出して本実験の結果と比較考察し、よい合致をみている。得られた両成分の活量はともに Raoult の法則から大きく負に偏倚する。この系の混合自由エネルギー、混合熱、混合エントロピーおよび過剰量もその活量から導き出して考察し、この系は Sub-regular solution の性質をもつ傾向があることが示されている。

第 5 章 熱分析式露点法による Al-Zn, Al-Te 系二元合金の研究

熔融 Al-Zn, Al-Te 系において、Zn および Te は蒸気圧が高いので本実験では露点法で実験を行なっている。この実験の装置は著者が独自に工夫したものであり、従来法を改良して、露点の検出に熱分析法を用いている。すなわち通常露点法では金属の蒸気が凝縮して小滴となるのを視穴から観察していたのに対して、この方法では蒸気が凝縮する場合または小滴が蒸発する場合の熱変化を示差熱分析的にとらえて自動記録させるようにした。これにより炉体が一連のものになり、装置内の温度条件をより正確にし自動記録ができるので測定が簡単な上精度が向上する。

両系とも全組成範囲に亘って Al-Zn 系に対しては $650^{\circ}C$ から $800^{\circ}C$ 、Al-Te 系に対しては $700^{\circ}C$ から $920^{\circ}C$ の温度範囲で Zn、Te の蒸気の露点を測定した。Al-Zn 系についての本測定結果は Schneider による結果、および準化学近似式と正則溶液の理論式から導き出した活量と比較検討したところ、良い合致を示している。これらの考察から Al-Zn 系は正則溶液に近いことがうかがわれる。両系の活量の値から他の熱力学的諸量を導き出して巨視、微視両面から考察をしている。なお Al-Zn 系についてはその原子間相互作用エネルギーと短範囲規則度パラメータを固溶体と熔融体と比較考察し、この系の固液両相間の関係を考察している。Al-Te 系については従来の報告がないので Al_2Te_3 の融解熱から Te の活量を算出して本実験結果と比較考察し合致を示している。なお Al-Te 系では合金融体の構造がかなり特異なものであることが暗示されている。

第 6 章 熔融アルミニウム二元合金の混合熱に関する研究

混合熱は重要な熱力学的性質の 1 つであるが本研究では第 2 章から第 5 章までで述べたように間接的に混合熱を算出しているので直接測定により、Al-In、Al-Ga および Al-Ge 系についてその値を測定し、間接法の結果とも比較考察している。これらの系のうち Al-In 系についてはごく限られた範囲について Wittigら が直接測定を行なっており、Al-Ga 系と Al-Ge 系については未だ直接測定の例はない。

測定装置は断熱型熱量計を用い、Al-In と Al-Ge 系に対しては $960^{\circ}C$ 、Al-Ga 系に対しては $700^{\circ}C$ の温度で各系とも全組成に亘って測定を行なっている。測定結果は Δ 関数で処理し、各系の部分混合

熱も導き出した。この外に起電力測定法で出したAl-Sn系，分配平衡測定法と起電力測定法を併用して出したAl-Au系および露点法で出したAl-ZnとAl-Te系のそれぞれの混合熱も ϵ 関数で処理し，各溶液の特性を考察し，Al-Zn系はBragg-Williams近似の正則溶液，Al-Ga系はquasi-chemical近似の正則溶液，Al-Ge，Al-Sn，Al-Au系はsub-regular solutionに近いことが暗示されている。これらの ϵ 関数と周期律との関連性を検討したところ，Wittigらの経験則と合致した。またこれらの系の ϵ 関数の値とそれぞれの系の状態図との関連性も考察し，一定の関連性があることがみだされている。なお混合熱の実測値からAl-In，Al-Ga系におけるshort-range order parameterを算出している。

第7章 総 括

以上第2章より第6章に亘る結果を総括し，著者の研究が種々の測定法を用い，多くの未知の系の熱力学的性質を明らかにしたものであり，また古典熱力学的，統計熱力学的手法により結果の解析を行なったものであることを述べている。得られた結果を他の系に関する既知のデータと共に整理し，アルミニウムを溶媒とする希薄溶液における各種不純物金属の活量係数 ρ をまとめ上げている。

このような研究の結果，溶融アルミニウム合金の熱力学的性質が系統的に把握されるようになったものと考えられ，またこの結果は金属溶液一搬の熱力学的性質を考える上にも参考になるものと思われる。

審査結果の要旨

溶融アルミニウム合金の熱力学的性質は、製錬、精製や合金製造などの基礎として極めて重要であるが、従来この分野の研究は甚だ乏しい。本論文は未測定の種類アルミニウム合金系をとりあげ、種々の方法を用いて系統的に熱力学的研究を行なった結果をまとめたもので、7章よりなっている。

第1章は緒論であり、従来の研究と本論文の目的について述べている。

第2章は起電力測定法により Al-In, Al-Sn, Al-Ga の各2元系につき熱力学的研究を行なった結果をまとめたものである。測定した起電力の値から各種熱力学的性質を導き出し、最近の金属溶液に関する熱力学的理論を参考にしながら結果を整理している。なお測定値から、従来未確定であった Al-In 系の2液相分離範囲も決定している。

第3章では Al-Sn-Ga, Al-In-Sn の二つの3元系をとり上げ、同じく起電力測定により全域にわたる熱力学的性質を求めている。得られた結果から Sn-Ga, In-Sn 系の活量値も導き、また各成分間の原子間相互作用係数も算出している。

第4章は Al-Au 2元系を扱ったもので、低融点範囲は起電力法によっているが、金属間化合物 $AuAl_2$ の近傍は高融点で起電力法に適さないため、分配平衡法を用いている。2液分離系の Al と Pb の2相間に Au を分配させ、測定値の存在する Au-Pb 系の値から Au-Al 系の活量を導いている。なお中間化合物の融解熱から理論的に活量を導き、実測値とよく一致した結果を得ている。

第5章では Al-Zn, Al-Te の各2元系をとりあげ、著者の改良した露点法により熱力学的性質を求めている。従来の露点法では高温部融体からの蒸気が低温部で露を結ぶのを肉眼で観察していたが、著者は凝縮熱を示差熱分析的に検出して露点を定めることにより、簡単で精度の高い方式を開発した。測定結果から判断して、Al-Zn 系の熱力学的性質は比較的簡単で、正則溶液モデルに従うが、Al-Te 系の性質は複雑で、融体の構造特異性が暗示されている。

第6章では Al-In, Al-Ga, Al-Ge の各2元系に対し、断熱型高温熱量計を用い混合熱を測定した結果を述べ、他の系に対する測定値と組み合わせ、溶融アルミニウム合金全般に関する混合熱の挙動を周期律表上の位置と照らし合わせて考察している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は溶融アルミニウム合金の熱力学的性質について系統的な研究を行ない、多くの未測定の種類合金系に対し、各種の測定法を用いて信頼しうる結果を与え、最近の金属溶液に対する熱力学的理論により結果を整理しまとめたもので、金属工学上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。