起電力法による熔融銅および銅-スズ合金中の酸素の定量

東 原 巖*

Iwao Tsukahara : Determination of Oxygen in Molten Copper and Copper-Tin Alloy by the EMF Method. The concentration and activity of oxygen in molten copper and copper-tin alloy have been measured by the galvanic cells,

and

over the temperature range of $1100^\circ\sim 1250^\circ\text{C}$ for the oxygen concentration range of 2~1000 ppm and for the tin mole fraction of $0\sim 5.5\times 10^{-2}$.

The activity of tin in molten copper-tin alloy has also been measured.

These measurements have shown that :

(1) The activity of oxygen in copper follows Henry's law in the measured concentration range of oxygen and its activity coefficient is expressed by the equation,

$$\log r_{\text{O}} = -4.472 \times 10^3/T + 2.403.$$

(2) The activity of oxygen in the copper alloy with a tin mole fraction of 7.0×10^{-4} follows Henry's law in the measured concentration range of oxygen.

(3) The activities of oxygen in copper alloys with tin mole fractions of 2.6×10^{-3} , 5.3×10^{-3} , 2.7×10^{-2} and 5.5×10^{-2} follow Henry's law in the higher concentration range of oxygen but do not in the lower concentration ranges. And their activity coefficients decrease with decreasing oxygen concentration.

(4) The activity coefficient of oxygen in copper-tin alloys decreases with increasing tin concentration.

(5) The activity of tin in copper-tin alloys follows Henry's law in the measured concentration range of tin and exhibits a large negative deviation from Raoult's law.

Its activity coefficient can be written as $\log r_{\text{Sn}} = -2.805 \times 10^3/T + 0.6557$

The solubility of oxygen in molten copper-tin alloys has also been discussed.

(Received November 14, 1969)

* 古河電気工業株式会社中央研究所 (Furukawa Electric Co., Ltd., Central Research Laboratory, Tokyo)

I. 緒 言

近年冶金学的な面から、あるいは製品の品質管理の面から、非鉄金属あるいはその合金中の酸素の挙動およびその定量が重要視されるようになった。そして最近固体電解質を用いた起電力法が、溶鉄^{(1)~(9)}あるいは溶銅^{(10)~(14)}中の酸素の定量法として盛んに検討されている。本研究も起電力法によって、溶融銅および銅合金中の酸素の定量法を種々検討しようとするものである。本報告はそのうち、溶融銅および銅-スズ合金について行なった、酸素含有率数 ppm~1000 ppm での酸素の定量、熱力学的性質等に関する種々の検討結果についてのべる。

II. 測定原理

安定化したジルコニアを固体電解質として用いて、下記の(1)および(2)のごとき酸素濃度電池を構成させる。

安定化ジルコニアは、本実験条件下においてはほぼ完全な酸素イオン伝導体とみなせるので^{(9)(15)~(17)}、電池(1)および(2)の起電力 E は、次式(3)で与えられる。

$$E = (2.303 RT/4F) \log (0.21/P_{\text{O}_2}) - E_{\text{th}} \\ = (2.303 RT/4F) \log (0.21/a_{\text{O}}^2) - E_{\text{th}} \quad (3)$$

ここで、 F : ファラデー定数、 T : 絶対温度、 R : 気体定数、 P_{O_2} , a_{O} : それぞれ右側極での平衡酸素分圧およびラウール基準の溶銅 (あるいは溶融銅-スズ合金) 中の酸素の活量、 E_{th} : Pt-Mo 間の熱起電力、である。

したがって、温度が一定であれば、酸素の活量 a_{O} を電池(1)、(2)の起電力で表わすことが出来る。

またヘンリーの法則、すなわち、次式(4)の関係が成立する酸素濃度範囲では、

$$P_{\text{O}_2} = (1/K) \cdot N_{\text{O}}^2 \quad (K: \text{平衡定数}) \quad (4)$$

(3)式は

$$E = (2.303 RT/4F) \log 0.21 K \\ - E_{\text{th}} - (2.303 RT/2F) \log N_{\text{O}} \quad (5)$$

となる。すなわち、温度が一定であれば、起電力 E と酸素のモル分率 N_{O} の対数との間には、直線関係が成立する。

III. 実験装置および実験方法

Fig. 1 に実験装置内部の電池の構造を示した。石英管内部に設置したアルミナルツボ(内径 66 mm, 高さ 100 mm)④に銅(あるいは銅-スズ合金)⑤を約 600 g 入れ、エレマ炉で一定温度に加熱する。温度の調節は発振式温度調節計により、Pt, Pt-Rh 熱電対⑩を用いて行なった。温度調節精度は、 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ であった。アルミナルツボ④中には、ジルコニア管(CaO 6 wt% を含む安定化ジルコニア, 内径 8 mm, 外径 13 mm, 長さ 500 mm, 西村工業製)⑦、アルミナ熱電対保護管③、および石英サンプリングガイド⑧を挿入し、ルツボにはインコネルあるいはアランダム②をかぶせた。ジルコニア管の底部に白金極⑫をアルミナ管でスプリングにより押しつけ、アルミナ管内に空気を導入して、酸素分圧 0.21 気圧の標準極とした。溶銅極(あるいは溶融銅-スズ合金極)との電気的接触のために、モリブデン線(1 mm ϕ)⑨を用い、酸化されるのを防ぐために、起電力測定時のみ溶湯と接触させた。

実験操作は、系内を油回転ポンプおよび水銀拡散ポンプで排気し、五酸化リンで脱水したのち、 800°C に加熱したチタンの削片層を通して脱酸したアルゴンガスを満たしたのち、エレマ炉で加熱して所定の温度に保持する。起電力

① quartz tube; ② incoel or alundum radiation shield; ③ Pt-Pt-Rh thermocouple in alumina tube; ④ alumina crucible; ⑤ Cu or Cu-Sn melt; ⑥ Pt lead in alumina tube; ⑦ ZrO_2 (+CaO) tube; ⑧ quartz sampling guide and addition tube; ⑨ Mo lead; ⑩ thermocouple for temperature control; ⑪ alumina; ⑫ Pt electrode

Fig. 1 Experimental cell

- (1) J.K. Pargeter and D.K. Faurschou: J. Metals, **21** (1969), No. 3, 46.
- (2) Canad. Chem. Process., **20** (1968), No. 9, 78.
- (3) J.K. Pargeter: J. Metals, **20** (1968), No. 10, 27.
- (4) G.R. Fitterer: J. Metals, **19** (1967), No. 9, 92.
- (5) W.A. Fischer and W. Ackermann: Arch. Eisenhütt., **36** (1965), 643.
- (6) K. Schwerdtfeger: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1276.
- (7) 大谷, 三本木: 鉄と鋼, **49** (1963), 22.
- (8) 後藤, 松下: 鉄と鋼, **52** (1966), 827.
- (9) R. Baker and J. M. West: J. Iron Steel Inst., **204** (1966), 212.
- (10) T. C. Wilder: Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 1035.
- (11) H. Rickert and H. Wagner: Electrochim. Acta, **11** (1966), 83.

- (12) C.M. Diaz and F.D. Richardson: Trans. Inst. Min. Met. Soc. C, **75** (1967), C 196.
- (13) W. Pluschke and H.-J. Engell: Z. Metallk., **56** (1965), 450.
- (14) 幸塚, 鈴木, 大石, 森山: 金属学会誌, **32** (1968), 1132.
- (15) J.W. Patterson, E. C. Bogren and R. A. Rapp: J. Electrochem. Soc., **114** (1967), 752.
- (16) H. Schmalzried: Z. Elektrochem., **66** (1962), 572.
- (17) W. D. Kingery, J. Pappis, M. E. Doty and D. C. Will: J. Amer. Cer. Soc., **42** (1959), 393.

を測定し、サンプリングを行ない、再び起電力を測定し、前後2回の測定起電力の平均値をそのときの起電力とした。サンプリング後、サンプリングガイド⑧を通してCuO(線状)を加えて、酸素含有率を変化させ、起電力の安定するのを待って、同様に起電力の測定とサンプリングを行ない、この操作を繰り返す。

サンプリングはアルゴンガスを流しながら、サンプリングガイドを通して、石英スポイト(4 mm ϕ)で溶湯を吸引し、水中に挿入して急冷し採取した。試料は真空融解法により酸素含有率を求めた。起電力の測度は、横河電機 P-1 型精密電位差計により行なった。実験には純度 99.99% 以上の無酸素銅を、また銅-スズ合金は、同無酸素銅と純度 99.9% 以上のスズ地金より調製し用いた。

IV. 実験結果と考察

1. 酸素含有率と起電力の関係

(1) および (2) の電池構成により測定した、1100°C における酸素含有率と起電力の関係を、Fig. 2 (a) および Fig. 2 (b) に示した。純銅の場合、測定を行なった全酸素濃度範

Fig. 2 (a) Electromotive force of the cell-(1) and-(2) at 1100°C

Fig. 2 (b) Electromotive force of the cell-(2) at 1100°C

間で直線関係、すなわち (4) 式の関係が成立するが、銅-スズ合金の場合には、酸素含有率が低い範囲で、直線関係からのずれ、すなわち酸素の活量低下がみられ、それは酸素含有率が小なる程、スズ含有率が大になる程、顕著である。幸塚ら⁽¹⁴⁾は、純銅の場合にも、酸素含有率 100 ppm 以下で同様の現象を認め、その原因として、酸素以外の不純物の影響を予想しているが、本実験の結果では、少なくとも純銅の場合、この現象は認められず、 N_{Sn} が 2.6×10^{-3} 以上の場合に認められた。また 1200°C の場合も 1100°C の場合とまったく同様の結果を得た。次に起電力 E と酸素のモル分率 N_o との関係を (6) 式の形で表わし、 A, B, C の値を、各温度、各スズ含有率について求めると Table 1 の結果を得る。なお N_{Sn} が 2.6×10^{-3} 以上の銅-スズ合金の場合には、(4) 式の関係が成立する部分と成立しない部分に分けて、 A, B, C の値を求めた。

$$E = A + B \log N_o + C (\log N_o) \quad (6)$$

2. 酸素の溶解度

N_{Sn} が 5.3×10^{-3} , 2.7×10^{-2} および 5.5×10^{-2} の溶融銅-スズ合金中への酸素の溶解度を測定した。まず各スズ含有率において、次式 (7) の平衡が成立している状態での起電力、すなわち、下記の電池 (8) の起電力 E_s を、温度 1100°~1250°C の範囲で測定し、

次式 (9)~(11) の結果を得た。

$$E_s = 1.419 \times 10^3/T - 0.5882, (N_{Sn} = 5.3 \times 10^{-3}) \quad (9)$$

$$E_s = 1.320 \times 10^3/T - 0.4722, (N_{Sn} = 2.7 \times 10^{-2}) \quad (10)$$

$$E_s = 1.301 \times 10^3/T - 0.4340, (N_{Sn} = 5.5 \times 10^{-2}) \quad (11)$$

(9)~(11) 式より、各スズ含有率ごとに、温度 1100°C および 1200°C における E_s を求め、それを (6) 式の E に代入し、 N_o (すなわちこの場合酸素溶解度) を求めた。結果を Table 2 に示した。

実験は、先ず溶融した銅-スズ合金中に、酸化第二銅(線状)を加えて酸素飽和濃度近くまで酸素を添加したのち、 SnO_2 を加えて、電池 (8) を構成させ、その起電力 E_s を測定した。なお E_s を測定するに際しては、1100°~1250°C にわたって温度を上下させ、そのときの各温度における起電力が数 mV の範囲で一致することから、(7) 式の平衡が成立していることを確認した。なお数回にわたり測定した E_s のばらつきは $\sigma = \pm 0.0020$ V であった。

なお一方酸素が飽和した際に生成するスズの酸化物としては、 SnO_2 以外に SnO も考えられるが、電池 (8) の SnO_2 の代りに SnO を添加した電池を構成し、その起電力を測定した結果、その起電力が電池 (8) の起電力 E_s と数 mV の範囲で一致したこと、X 線回折の結果、添加した SnO が SnO_2 に変化し、 SnO は認められなかったこと等から考えて、本実験の条件下では、 SnO_2 の方が SnO に比べ安定で

Table 1 The values of A, B, and C in Eq. (6)

N_{Sn}	1100°C			1200°C		
	A	B	C	A	B	C
0	0.0404	-0.136	0	0.0108	-0.145	0
7.0×10^{-4}	0.0394	-0.136	0	0.0096	-0.146	0
2.6×10^{-3}	$No \leq 5.5 \times 10^{-5}$			$No \leq 6.9 \times 10^{-5}$		
	-0.427	-0.248	0	-0.384	-0.242	0
	$No \geq 5.5 \times 10^{-5}$			$No \geq 6.9 \times 10^{-5}$		
	0.0490	-0.136	0	0.0154	-0.146	0
5.3×10^{-3}	$No \leq 1.2 \times 10^{-4}$			$No \leq 1.3 \times 10^{-4}$		
	-0.765	-0.345	0	-0.859	-0.374	0
	$No \geq 1.2 \times 10^{-4}$			$No \geq 1.3 \times 10^{-4}$		
	0.0545	-0.136	0	0.0242	-0.146	0
2.7×10^{-2}	$No \leq 2.0 \times 10^{-4}$			$No \leq 4.0 \times 10^{-4}$		
	5.994	3.122	0.447	3.669	2.011	0.320
	$No \geq 2.0 \times 10^{-4}$			$No \geq 4.0 \times 10^{-4}$		
	0.0588	-0.136	0	0.0339	-0.146	0
5.5×10^{-2}	$No \leq 2.0 \times 10^{-4}$			$No \leq 4.3 \times 10^{-4}$		
	2.625	1.584	0.278	2.851	1.632	0.280
	$No \geq 2.0 \times 10^{-4}$			$No \geq 4.3 \times 10^{-4}$		
	0.0682	-0.136	0	0.0395	-0.146	0
N_{Sn}	1150°C			1250°C		
	A	B	C	A	B	C
0	0.0200	-0.142	0	-0.0078	-0.154	0

Table 2 Solubility of oxygen in molten Cu-Sn alloy

Temperature (°C)	1100			1200		
N_{Sn}	5.3×10^{-3}	2.7×10^{-2}	5.5×10^{-2}	5.3×10^{-3}	2.7×10^{-2}	5.5×10^{-2}
No (Solubility of oxygen)	1.4×10^{-3}	7.2×10^{-4}	5.6×10^{-4}	3.8×10^{-3}	2.1×10^{-3}	1.6×10^{-3}

あり, したがって, 酸素の飽和濃度では (7) 式の平衡が成立していると考えられる.

3. 酸素の活量

次式で定義される酸素の活量係数 γ_o を求めた. ここで a_o は

$$a_o = \gamma_o \cdot No \quad (12)$$

ラウール基準の酸素の活量である. (12) 式を (3) 式に代入して変形すると, 次式 (13) を得る.

$$\log \gamma_o = \frac{1}{2} \log (0.21/No^2) - 2F(E + E_{th})/2.303 RT \quad (13)$$

いま起電力 E は酸素濃度の関数として (6) 式で与えられ, また一方, Pt-Mo 間の熱起電力 E_{th} (単位: mV) を測定すると, (14) 式で与えられるから,

$$E_{th} = 406.3/\sqrt{t} + 0.04352t - 29.09 \quad (500^\circ\text{C} \leq t \leq 1300^\circ\text{C}) \quad (14)$$

各スズ含有率および各温度ごとに, E および E_{th} を求め, それらを (13) 式に代入すれば, γ_o を No の関数として求めることが出来る. このようにして求めた γ_o と No の関係を Table 3 に示した.

次に Table 3 の結果より, 純銅中の酸素の活量係数を温

Table 3 Activity coefficient of oxygen in molten Cu and Cu-Sn alloy
 $\log \gamma_O = A + B \log N_O + C (\log N_O)^2$

N_{Sn}	1100°C			1200°C		
	A	B	C	A	B	C
0	-0.863	0	0	-0.654	0	0
7.0×10^{-4}	-0.856	0	0	-0.644	0	0
2.6×10^{-3}	$N_O \leq 5.5 \times 10^{-5}$			$N_O \leq 6.9 \times 10^{-5}$		
	2.569	0.821	0	2.050	0.657	0
	$N_O \geq 5.5 \times 10^{-5}$			$N_O \geq 6.9 \times 10^{-5}$		
5.3×10^{-3}	-0.926	0	0	-0.684	0	0
	$N_O \leq 1.2 \times 10^{-4}$			$N_O \leq 1.3 \times 10^{-4}$		
	5.052	1.533	0	5.302	1.560	0
2.7×10^{-2}	$N_O \geq 1.2 \times 10^{-4}$			$N_O \geq 1.3 \times 10^{-4}$		
	-0.967	0	0	-0.744	0	0
	$N_O \leq 2.0 \times 10^{-4}$			$N_O \leq 4.0 \times 10^{-4}$		
5.5×10^{-2}	-44.588	-23.929	-3.283	-25.695	-14.766	-2.191
	$N_O \geq 2.0 \times 10^{-4}$			$N_O \geq 4.0 \times 10^{-4}$		
	-0.998	0	0	-0.811	0	0
	$N_O \leq 2.0 \times 10^{-4}$			$N_O \leq 4.3 \times 10^{-4}$		
	-19.845	-12.633	-2.042	-20.095	-12.172	-1.917
	$N_O \geq 2.0 \times 10^{-4}$			$N_O \geq 4.3 \times 10^{-4}$		
	-1.069	0	0	-0.849	0	0
N_{Sn}	1150°C			1250°C		
	A	B	C	A	B	C
0	-0.714	0	0	-0.533	0	0

Fig.3 Activity coefficient of oxygen in copper

度の関数として求めると、次式(15)を得る。Fig.3に他の研究者の値との比較を示した。

$$\log \gamma_O = -4.472 \times 10^3 / T + 2.403, (N_{Sn} = 0) \quad (15)$$

さらに Table 3 の結果より、 γ_O が N_O に依存しない酸

素濃度範囲における酸素の活量係数とスズ濃度の関係を求めると、Fig.4 の結果を得る。

4. スズの活量

次式で定義される熔融銅-スズ合金中のスズの活量係数

$$a_{Sn} = \gamma_{Sn} \cdot N_{Sn} \quad (16)$$

γ_{Sn} を求めた。ここで a_{Sn} および N_{Sn} は、それぞれラウール基準のスズの活量およびスズのモル分率である。

いま(7)式の平衡が成立している状態での起電力、すなわち電池(8)の起電力 E_s は、各スズ濃度ごとに、温度の関数として(9)~(11)式で与えられているから、この E_s を(3)式に代入して次式(17)を得る。

$$\log P_{O_2} = \log 0.21 - 4 F(E_s + E_{th}) / 2.33 RT \quad (17)$$

一方(7)式の反応の標準生成自由エネルギー $\Delta G^\circ_{SnO_2}$ は、次式(18)で与えられるから、(16)、(17)、

- (1) 1100°C {a: $\log \gamma_0 = -21.7 N_{Sn} - 0.857$
 {b: $\log \gamma_0 = -2.06 N_{Sn} - 0.951$
 (2) 1200°C {a: $\log \gamma_0 = -18.7 N_{Sn} - 0.641$
 {b: $\log \gamma_0 = -2.07 N_{Sn} - 0.741$

Fig. 4 Activity coefficient of oxygen in Cu-Sn alloy

$$\Delta G^\circ_{SnO_2} = 2.303 RT \log a_{Sn} \cdot P_{O_2} \quad (18)$$

(18) 式より, 次式 (19) を得る. 各温度および各スズ濃度ごと

$$\log \gamma_{Sn} = \{ \Delta G^\circ_{SnO_2} + 4 F (E_s + E_{th}) \} / 2.303 RT - \log 0.21 N_{Sn} \quad (19)$$

に, (9)~(11) より E_s を, (14) 式より E_{th} を求め, また $\Delta G^\circ_{SnO_2}$ の値として, Belford ら⁽¹⁸⁾ の値† を 1250°C まで外挿して用い, (19) 式より γ_{Sn} を求めると, Table 4 の結果を得る. このようにして求めた γ_{Sn} は, (7) 式の平衡が成立している場合のスズの活量係数であるが, スズの活量は酸素濃度に依存しないと仮定して考えると, Table 4 の

(18) T.N.Belford and C.B.Alcock: Trans. Faraday Soc., 61 (1965), 443.

† $\Delta G^\circ_{SnO_2} = -143080 + 76.52 T - 0.70 \times 10^{-3} T^2 + 238000/T - 7.377 T \log T$, ($505^\circ K \leq T \leq 1273^\circ K$)

結果より, 熔融銅-スズ合金中のスズの活量はラウールの法則から大きく負に偏倚しているといえる. そしてまた γ_{Sn} はスズ濃度に関係なく実験誤差内で一定とみなせるから, 測定スズ濃度範囲でヘンリーの法則が成立する. したがって各温度における γ_{Sn} の値として三つの値の平均値を用い, γ_{Sn} と温度との関係を求めると, 次式 (20) を得る.

$$\log \gamma_{Sn} = -2.805 \times 10^3 / T + 0.6557$$

$$(N_{Sn} \leq 5.52 \times 10^{-2}, 1373^\circ K \leq T \leq 1523^\circ K) \quad (20)$$

Table 4 Activity coefficient of tin, γ_{Sn} , in molten Cu-Sn alloy under the equilibrium condition of Eq. (7)

Temperature (°C)	Mole fraction of tin, N_{Sn}			Mean
	5.3×10^{-3}	2.7×10^{-2}	5.5×10^{-2}	
1100	0.0434	0.0363	0.0420	0.0406
1150	0.0508	0.0460	0.0500	0.0489
1200	0.0597	0.0529	0.0580	0.0569
1250	0.0665	0.0606	0.0667	0.0646

V. 結 言

起電力法による熔融銅および銅-スズ合金中の酸素の定量法を検討するため, 1100°C~1250°C で

Pt/air//ZrO₂(+CaO)//Q(in Cu)/Mo

Pt/air//ZrO₂(+CaO)//Q(in Cu-Sn)/Mo

Pt/air//ZrO₂(+CaO)//Q(in Cu-Sn), SnO₂/Mo

なる電池を構成し, N_{Sn} が $0 \sim 5.5 \times 10^{-2}$, 酸素含有率数 ppm~1000 ppm の範囲で種々の検討を行なった. その結果, 起電力と酸素濃度との関係, 酸素の溶解度, 酸素およびスズの活量等を明らかにすることが出来た.