溶融 Cu-Co 合金の熱力学的研究

大石 敏雄* 小野 勝敏* 森山 徐一郎*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 11 (1981), pp. 1126~1129

Thermodynamic Study of Liquid Cu-Co Alloys

Toshio Oishi*, Katsutoshi Ono* and Joichiro Moriyama*

The standard free energy of formation of CoO(s) and the activity of cobalt in the liquid Cu-Co alloys were determined by means of the solid oxide galvanic cells as

Pt, air/ZrO₂+MgO/Co(s), CoO(s)/Pt (1285-1604 K)

and Pt, air/ZrO₂+MgO/Cu-Co(l), CoO(s)/Cr₂O₃, Pt (1430-1671 K).

The standard free energy of formation of CoO(s) was found to be given by

$$\Delta G^\circ_{\text{CoO}} (\text{kJ/mol}) = -233.01 + 70.00 \times 10^{-3} T (\text{K}) \pm 0.04.$$

The activity of cobalt in the liquid Cu-Co alloys showed a large positive deviation from the Raoult's law. The activity coefficient of cobalt at infinite dilution was also calculated.

Oxygen solubility in the liquid Cu-Co alloys in equilibrium with solid CoO at 1573 K was also obtained by the sampling and analysis and showed a minimum of about 0.025 mass% at 4-5 atom% cobalt.

(Received July 20, 1981)

I. 緒 言

溶融合金の活量に関しては、現在まで数多くの実測値が蓄積されており、溶融銅合金についても広く熱力学的研究の対象とされてきた。しかし、Cu-Co 系の液体領域における活量に関しては著者らの知る限りまだ報告されていない。

著者らは以前に溶銅中の酸素の活量に与えるコバルトの影響について測定した際、溶銅中の無限希薄におけるコバルトの活量係数は Raoult の法則よりかなり大きな正偏倚を示すという結果を得ている⁽¹⁾。本研究はさらにコバルトの高濃度領域までの合金組成を対象として活量を求めようとするものである。

測定方法として、ジルコニア固体電解質起電力法を用い安定酸化物である固体の CoO と溶融合金を平衡させ、その平衡酸素分圧を測定することによりコバルトの活量を求めた。さらに試料採取・分析により液体 Cu-Co 合金中の 1573 K における酸素の飽和溶解度を求めた。

II. 実験装置および操作方法

Fig.1 に Cu-Co 合金の起電力測定に用いた電池の構成を示した。日本化学工業株式会社製、外径 25 mm、内径 22 mm、長さ 450 mm の平底一端閉管 ZrO₂-15 mol%MgO 固体電解質の内底に安定化ジルコニア粉末を少量敷き、その上にジルコニア製の外径 19 mm、内径 16 mm、長さ 150 mm の ZrO₂-9 mol%MgO 固体電解質を置き、液体合金のルツ

ボに併用した。合金側の電極リードとして Cr₂O₃ の粉末を少量の水と混合し、外径 6 mm、内径 4 mm のアルミナ管に 10~15 mm の高さに詰め、その中に白金線を埋め込み、1573 K で約 7 ks 焼結したものを用いた。またアルミナ管の下端より約 100 mm のところに径約 1 mm の孔を開け、

Fig.1 Cell used to measure emf in liquid Cu-Co alloys.

* 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

高純度アルゴンガスの導入孔とした。標準極として空気を用いたが、この際ジルコニア管と白金リード線との接触面積を大きくするため、厚さ 0.03 mm の白金箔に多数の小孔を開けたものを図に示しているようにジルコニア管の底に白金ペーストを用いて張り付けた。重複を避けるため図は示さなかったが、CoO の標準生成自由エネルギーの測定に対しても同じ装置を用いた。この場合、コバルトおよび CoO の粉末を体積比で約 2:1 の割合に混合し、径 8 mm、厚さ約 3 mm の円板状に圧縮成型したものを Fig.1 に示されている Cu-Co 合金の代りにジルコニアアルツボの底に押えつけることにより、電池を作製した。これらの 2 つの型の電池はそれぞれ次のように表わされる。

電池 (I) および (II) の起電力をそれぞれ $E(\text{I})$ および $E(\text{II})$ で表わすと、Cu-Co 合金中のコバルトの活量, a_{Co} , は式 (1) で示される。

$$E(\text{II}) - E(\text{I}) = -\frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Co}} \text{ (in Cu-Co alloys)} \quad (1)$$

ここに F はファラデー定数, R はガス定数である。

電池 (I) の起電力測定は次のような手順により行った。まず初期合金組成として 2 at%Co になるようにあらかじめ秤量した無酸素銅および純度 99.5% 以上のコバルトを少量の CoO とともにジルコニアアルツボに入れ、Fig.1 に示した電池を構成し、昇温後、実験温度領域で昇温、降温を繰り返し、起電力測定を行った。最初の平衡起電力値は所定温度に達したのち、約 30 ks を要したが、その後の設定温度を変化させたことによる新しい平衡起電力値は 4 ks あるいはそれ以内で得られた。つぎにあらかじめ 3 at%Co の組成になるよう秤量しておいたコバルトをアルミナ導入管を通して添加した。コバルト添加後は Cr_2O_3 電極のアルミナ管で十分攪拌することにより平衡までに要する時間を短縮した。この濃度に対しても 2 at%Co の場合と同様に昇温、降温を繰り返し測定を行った。このような操作により、2, 3, 5, 8, 10, 15, 20 および 25 at%Co の 8 種類の Cu-Co 合金に対する起電力 - 温度の関係を得た。一連の測定終了後、肉眼観察では Cr_2O_3 極への合金の浸透や熔融金属への溶け込みによる Cr_2O_3 の損傷は見られなかった。

加熱には SiC 抵抗発熱体を用い、温度調節には栄光電機特製 TPC 型精密温度調節器を使用し、実験温度領域で ± 0.5 K の誤差内で制御した。また起電力は入力インピーダンス 10 M Ω のタケダ研特製 TR-6855 デジタルマルチメーターにより、0.1 mV の精度で測定した。

III. 実験結果および考察

1. CoO(s) の標準生成自由エネルギー

Fig.2 に電池 (II) の起電力と温度の関係を示した。測定

Fig.2 Emf of the cell; Pt, air/ZrO₂ + MgO/Co(s), CoO(s)/Pt.

Fig.3 Temperature dependence of the standard free energy of formation of CoO(s).

温度領域 (1285~1604 K) では非常に良好な直線性が成立し、最小自乗法により次の関係式を得た。

$$E(\text{mV}) = 1207.5 - 0.3964T(\text{K}) \pm 0.2 \quad (2)$$

Fig.3 には

$$\Delta G^\circ_{\text{CoO(s)}} = RT \ln \sqrt{0.21} - 2EF \quad (3)$$

の関係式より求めた CoO(s) の標準生成自由エネルギーを他の文献値と比較のため示した。本研究結果は次式で表わされ、

$$\Delta G^\circ_{\text{CoO(s)}} (\text{kJ/mol}) = -233.01 + 70.00 \times 10^{-3}T(\text{K}) \pm 0.04 \quad (4)$$

Kubaschewski と Alcock⁽⁴⁾ の推奨値、Kulkarni⁽⁵⁾ の値と非常に良い一致を示している。

2. Cu-Co 系

Fig.4 に電池 (I) の起電力と温度の関係を示した。各組成とも良好な直線性を示している。本測定温度ではコバルトの濃度が 8 at% 以上で各直線とも低温部で屈折点を有しているが、これは固体のコバルトが析出したことを意味し、屈折点以下の温度ではコバルトの濃度によらず一定温度で一定起電力値を示す。この領域の起電力値は温度に対して直線とはならず、また比較のため示している電池 (II)

Fig. 4 Emf of the cell; Pt, air/ZrO₂+MgO/Cu-Co(l), CoO(s)/Cr₂O₃, Pt.

Fig. 5 Solubility of cobalt in liquid copper.

の Co(s) - CoO(s) の直線に一致していない。このことは Cu-Co 合金と平衡する固体コバルトは純粋と見なすことはできず、かなり多量の銅が溶解した固溶体であると判断できる。

Fig. 5 に Fig. 4 の屈折点より求めた Cu-Co 合金の銅側の液相線を示した。本結果はコバルト高濃度側では、橋本⁽⁸⁾、Sahmen⁽⁹⁾の結果とよく一致しているが、低濃度側では本液相線はより高温側に位置している。しかしながら、最近報告された Taskinen⁽¹⁰⁾の値は本結果の延長線と合わせてよく一致している。

Fig. 6 に式(1)を用いて求めたコバルトの活量と Gibbs-Duhem の式により計算した銅の活量曲線を 1523 K と 1623 K に対して描いた。コバルトの活量は Raoult の法則より著しく正に偏倚している。また 1523 K および 1623 K においてコバルトの濃度がそれぞれ 10 at% および約 27 at% 以上で固溶体の析出により活量は一定値 0.88 および 0.90 を示している。この値は Hansen の状態図から予想すればコバルトの固溶体側ではコバルトの活量は Raoult の法則より負に偏倚することになり Cu-Co が強い反発相互作用を持つという一般的解釈に反する。つまり本研究で得られた固溶体析出による一定の活量値から予測され

Fig. 6 Activities in the liquid Cu-Co system at 1523 and 1623 K: Standard states of Cu and Co are pure liquid and pure solid, respectively.

ば、コバルト中の銅の固溶度はさらに大きな値を持たなければならないことになる。Old と Haworth⁽¹¹⁾の 1373 K 以下の溶解度の研究ではコバルト中の銅の溶解度は包晶温度に近づくとき Hansen の値よりかなり大きくなることを報告しており、この値(包晶温度で約 15 at% Co)から推定すると本結果も矛盾することなく説明できるが、いずれにせよ包晶温度以上におけるコバルト中の銅の溶解度に関する正確な値が必要とされる。

溶銅中のコバルトの無限希薄における固体基準の活量係数 $\gamma^{\circ}\text{Co(s)}$ は本実験温度領域で次式で示された。

$$\log \gamma^{\circ}\text{Co(s)} = 2.66 \times 10^3/T - 0.446 \quad (5)$$

さらに Kubaschewski らのコバルトの融点 (1768 K) および融解熱 (15.48 kJ/mol) を用いることにより、コバルトの無限希薄における液体コバルト基準の活量係数 $\gamma^{\circ}\text{Co(l)}$ は次のように計算された。

$$\log \gamma^{\circ}\text{Co(l)} = 1.85 \times 10^3/T + 0.0116 \quad (6)$$

3. 1573 K における Cu-Co 液体合金中の酸素の飽和溶解度

起電力測定とは別に外径 40 mm、内径 34 mm、高さ 100 mm のアルミナ製ルツボを用い、1573 K において固体の CoO と平衡する Cu-Co 合金中の酸素の溶解度を試料採取・分析により求めた。その際、次の点に留意した。合金と平衡させる CoO は粉末をそのまま用いることはせず、圧縮成型したのち 1500 K 近傍、アルゴン気流中で焼結し、これを 2~4 mm の粒状に砕いたものを用いた。試料採取には内径 4 mm の不透明石英管を用いたが、その先端を細く絞り、径約 1 mm の細孔を開け、試料採取の際の CoO

の巻き込みを防いだ。またジルコニア固体電解質を用い、その起電力値から平衡に達しているかどうかを判断した。任意のコバルト濃度で試料採取後、新たにコバルトを添加し、浴の攪拌を十分に行うといった方法で順次コバルト濃度を増加させた。採取試料のコバルトは比色法で、酸素は Ströhlein 社製酸素定量装置および LECO 酸素分析装置を用いて行った。

Fig. 7 にその結果を示した。コバルトの低濃度領域においてはコバルトの濃度の増加とともに合金中の酸素の溶解度は急激に減少し、4~5 at% Co で極小値約 0.025 mass% をとり、以後コバルト濃度の増加とともにゆるやかに増加している。酸素の溶解度に極小値が現れる傾向は、Kuxmann と Geissler⁽¹²⁾ の CoO ルツボを用いた結果、さらに Kulkarni⁽⁵⁾ の報告している Cu-Fe 液体合金中の酸素の溶解度にも見られる。この現象は次のような考え方で定性的に説明できる。いま溶媒 A 中に元素 B と酸素が溶け込み、B の酸化物 BO と平衡していると考え、次の平衡反応

に対する平衡定数 K は次式で表わされる。

$$K = a_{BO} / (a_B \cdot a_O) \quad (8)$$

ここで酸化物 BO の活量 a_{BO} は 1 であり、また N_0, γ_0 および γ_0^B をそれぞれ酸素のモル分率、A-O 2 成分系の酸素の活量係数および A-B-O 3 成分系の酸素に対する B の相互作用係数とすると、酸素の希薄領域では γ_0 は一定と考えて差支えないから、式(8)は

$$1 / (K \cdot \gamma_0) = a_B \cdot N_0 \cdot \gamma_0^B \quad (9)$$

となる。結局 N_0 は積 $a_B \cdot \gamma_0^B$ により決まるが、 a_B は B の濃度の増加とともに単調に増加するから、もし B が酸素の活量係数を上げる場合 ($\gamma_0^B > 1$) B の増加に対して積 $a_B \cdot \gamma_0^B$ は大きくなり、したがって N_0 は減少しなければならない。しかしながら溶銅中のコバルト、鉄に見られるように、B が酸素の活量係数を下げる方向に作用する場合には ($\gamma_0^B < 1$)、積 $a_B \cdot \gamma_0^B$ は a_B および γ_0^B の B の濃度に対する変化によっては極大値を持つことが十分可能であり、 N_0 に極小値が現れるはずである。またその $a_B \cdot \gamma_0^B$ の極大値は γ_0^B の寄

与が大きいほど B の低濃度で現われてくることも理解できる。

IV. 結 言

ジルコニア固体電解質を用いた電気化学的測定法により CoO (s) の標準生成自由エネルギーの測定と Cu-Co 液体合金の活量測定を行った。また試料採取・分析により 1573 K における Cu-Co 合金中の酸素の飽和溶解度を求めた。得られた結果はつぎの通りである。

(1) CoO (s) の標準生成自由エネルギーは温度に対して非常に良好な直線性を示し、次に示す温度の 1 次式で表わされた。

$$\begin{aligned} \text{Co (s)} + 1/2\text{O}_2 &= \text{CoO (s)} \\ \Delta G^\circ_{\text{CoO(s)}} (\text{kJ/mol}) &= -233.01 + 70.00 \times 10^{-3} T (\text{K}) \\ &\pm 0.04 \quad (1285 \sim 1604 \text{ K}) \end{aligned}$$

(2) Cu-Co 液体合金中のコバルトの活量は Raoult の法則より著しく正に偏倚し、コバルトの無限希薄における活量係数は固体および液体基準に対してそれぞれ次に示すように温度の逆数の 1 次式で表わされた。

$$\begin{aligned} \log \gamma^\circ_{\text{Co}} (\text{s}) &= 2.66 \times 10^3 / T - 0.446 \\ \log \gamma^\circ_{\text{Co}} (\text{l}) &= 1.85 \times 10^3 / T + 0.0116 \end{aligned}$$

(3) 1573 K における Cu-Co 合金中の酸素の飽和溶解度はコバルト濃度 4~5 at% で極小値約 0.025 mass% を示した。

本研究を進めるにあたり、内 達朗、中安 猛両君の協力によるところ大であった。また酸素分析の一部に対して関西大学の藤村侯夫教授の御協力を得た。ここに深謝の意を表する次第である。

文 献

- (1) 大石敏雄, 榎木義淳, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **40** (1976), 426.
- (2) J.D. Tretjakow and H. Schmalzried: Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **69** (1965), 396.
- (3) M. Iwase, M. Yasuda and T. Mori: Electrochim. Acta, **24** (1979), 261.
- (4) O. Kubaschewski and C.B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Ed. Pergamon International Library, (1979).
- (5) A.D. Kulkarni: Met. Trans., **4** (1973), 1713.
- (6) K. Kiukkola and C. Wagner: J. Electrochem. Soc., **104** (1957), 379.
- (7) I. Barin and O. Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, (1973).
- (8) 橋本宇一: 日本金属学会誌, **1** (1937), 19.
- (9) R. Sahmen: Z. Anorg. Allgem. Chem., **57** (1908), 1.
- (10) P. Taskinen: Scandinavian J. Metallurgy, **9** (1980), 91.
- (11) C.F. Old and C.W. Haworth: J. Inst. Metals, **94** (1966), 303.
- (12) U. Kuxmann and K. Geissler: Erzmetall, **30** (1977), 317.

Fig. 7 Oxygen solubility in Cu-Co alloys at 1573 K.