

固体電解質を用いた起電力法による Co-Ga 固体合金の 熱力学的性質の研究*

片山 巖** 家守伸正*** 幸塚善作**

Iwao Katayama, Nobumasa Kemori and Zensaku Kozuka : Thermodynamic Study of Solid Co-Ga Alloys by E.M.F. Measurements Using the Solid Electrolyte. E.M.F. of a galvanic cell with the solid electrolyte (ZrO₂+CaO) was measured to determine the activities of gallium in the temperature range of 800~1000°C and composition range of 0~58.9 at% Ga for solid Co-Ga alloys, and thermodynamic functions were derived from the results. The cells used were as follows :

Pt, Re, Ga, Ga₂O₃/ZrO₂(+CaO)/Fe, Fe₂O, Pt

Pt, Re, Co-Ga alloy, Ga₂O₃/ZrO₂(+CaO)/Fe, Fe₂O, Pt.

Activities of gallium showed large negative deviations from Raoult's law in the whole composition range investigated. Activity changes with composition in cobalt rich α -solid solution were small, but very large in the β (CoGa)-phase. Activities of cobalt showed very small positive deviations from Raoult's law in the α -solid solution, but very large negative ones in the β -phase. Activities of gallium and free energies of formation showed larger values than those of Ni-Ga alloys. Larger solubilities of gallium in cobalt in the temperature range of 800~1000°C than those shown in the phase diagram of Elliott were found. Standard free energy of formation of Ga₂O₃(s) was shown by

$$\Delta G_{\text{Ga}_2\text{O}_3}^0 = -260760 + 78.6 T (\text{°K}) \pm 400 \text{ cal/mol}$$

in the temperature range of 720~1030°C.

(Received September 6, 1974)

I. 緒 言

CsCl 型間化合物の熱力学的性質についてはかなり多くの合金系について報告されていて、近年になってから Libowitz⁽¹⁾, Chang ら⁽²⁾, Ettenberg ら⁽³⁾ がモデルを提唱し、従来の実験値との比較を行なっている。Ettenberg ら⁽³⁾ は多くの CsCl 型間化合物の生成熱 ΔH と不規則度 α の対数との間に直線関係があり、PdAl と NiGa は直線関係からかなりはずれていることを示している。NiAl と CoAl とはほぼ同じ大きさの ΔH と α を有することから、前報⁽⁴⁾ の NiGa 相と比較するために CoGa 相について熱力学的諸量を求めることにした。現在のところこの系についての熱力学的性質についての報告は見あたらないようである。前報と同様、固体電解質として CaO で安定化されたジルコニアを用いた起電力法により 0~58.9 at% Ga の組成範囲、800~1000°C の温度範囲における Co-Ga 固体合金の熱力学的諸量を決定するための実験を行なった。

II. 実験原理

固体電解質中の酸素イオン輸率 t_{ion} がほぼ 1 であるような条件下でつぎのような酸素濃淡電池(セル)を構成する。

(-) Ga, Ga₂O₃/ZrO₂(+CaO)/Co-Ga alloy, Ga₂O₃(+)[1]

Ga(l) → Ga(in alloy)

なる正味のセル反応に対して式(1)が成り立つ。

$$\Delta \bar{G}_{\text{Ga}} = \bar{G}_{\text{Ga}} - G_{\text{Ga}}^0 = -3EF = RT \ln a_{\text{Ga}} \quad (1)$$

ここで $\Delta \bar{G}_{\text{Ga}}$: Ga の相対部分モル比自由エネルギー, E : セルの起電力, F : ファラデー定数, R : 気体定数, T : 絶対温度, a_{Ga} : Ga の活量(標準状態は液体の Ga)。

式(1)の関係からセルの起電力 E を測定するとその温度での a_{Ga} , $\Delta \bar{G}_{\text{Ga}}$ が算出できる。 E の温度依存性からつぎの関係式により相対部分モル比エントロピー $\Delta \bar{S}_{\text{Ga}}$ とエンタルピー $\Delta \bar{H}_{\text{Ga}}$ が求められる。

$$\Delta \bar{S}_{\text{Ga}} = 3F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{X, P} \quad (2)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ga}} = 3F \left(T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{X, P} - E \right) = \Delta \bar{G}_{\text{Ga}} + T \Delta \bar{S}_{\text{Ga}} \quad (3)$$

さらに Gibbs-Duhem の関係を使って Co についての諸量および相対積分量が求められる。

III. 実験方法

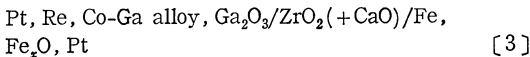
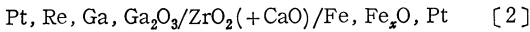
合金試料の作成には 99.99% 純度のガリウムと 99.9% 純度の Co 粉末(主な不純物は Ni : 0.02, CaO : 0.02, Fe : 0.01, SiO₂ : 0.01%)を用いた。Co 粉末はあらかじめ 4t/cm² で圧粉成型したのち所定の組成になるように秤量し

** 大阪大学工学部冶金・金属材料工学教室(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

*** 大阪大学大学院(Graduate School, Osaka University, Suita)

* 1973年10月金属学会福岡大会に発表

た。秤量した Co と Ga を高純度アルミナ質タンマン管に入れて石英管中に真空封入し高周波溶解を行なった。30 at% よりも少ない Ga を含む合金は精製したアルゴン雰囲気下で水冷した銅ルツボを用いてタングステン電極のアーキ溶解で溶製した。作成した合金を石英管中に真空封入して 0~30 at% Ga-Co 合金は 1100°C で、それより多い Ga を含む合金は 900°C でいずれも 15 日間の均一化処理を行なった。X線マイクロアナライザーで均一化が十分であることを確かめた。試料の組成としては Ga についての化学分析値を用いた。起電力測定は前報⁽⁴⁾と同様つぎの 2 段階のセル構成によって行なった。



Ga₂O₃(99.99% 純度)は Ga に対しては 1/3, 合金に対しては 1/7 (いずれも重量比)混合して用いた。固体電解質としては 11 mol% の CaO で安定化されたジルコニアの平底ルツボ(外径 15 mm, 内径 11 mm, 高さ 14 mm, 日本化学陶業製)を用いた。両方の極の平衡酸素分圧の差が大きいため前報の Ni-Ga 合金の場合と同様のセルを用いて、測定中に雰囲気を通しての両極間の反応を防ぐよう留意した。起電力測定には前報⁽⁵⁾⁽⁶⁾の直流精密電位差計および検流計かまたはユニバーサルデジタル電圧計(横河電機製 Type 2502)を用いた。測定は純化した Ar 雰囲気中で行なった。

IV. 実験結果

1. Ga₂O₃ の標準生成自由エネルギー

前報⁽⁴⁾⁽⁶⁾でセル[2]の起電力値と固体電解質としてより低い酸素分圧下で使用できる ThO₂(+Y₂O₃)を用いた Klinedinst ら⁽⁷⁾の結果とがよく一致したことから, Ga, Ga₂O₃ が平衡する酸素分圧下でもジルコニアは $i_{\text{ion}}=1$ とみなしてもよいと結論した。そしてセル[2]の起電力の温度依存性はつぎの式(4)で示された。

$$E_{[2]}(\text{mV}) = 519.62 - 0.2322 T(^{\circ}\text{K}) \pm 1.39 \text{ mV} \quad (4)$$

式(4)から Ga₂O₃ の標準生成自由エネルギー $\Delta G_{\text{Ga}_2\text{O}_3}^0$ を計算するためには $\Delta G_{\text{Fe}_x\text{O}}^0$ が既知でなければならない。 $\Delta G_{\text{Fe}_x\text{O}}^0$ は ΔG_{NiO}^0 とともに比較的精度よく求められている。ここでは Rapp の著作⁽⁸⁾から $\Delta G_{\text{Fe}_x\text{O}}^0 = -62950 + 15.49 T$ なる式を用いると、

$$\Delta G_{\text{Ga}_2\text{O}_3}^0 = -260760 + 78.6 T(^{\circ}\text{K}) \pm 400 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (5)$$

が得られた。Table 1 に Klinedinst ら⁽⁷⁾, Smith ら⁽⁹⁾の結果および Coughlin⁽¹⁰⁾の値とともに示した。本研究結果は温度勾配は Klinedinst らの結果と多少異なるが, Smith らの結果とは極めて近い値になっている。 $\Delta G_{\text{Ga}_2\text{O}_3}^0$ の値は Coughlin の値を除いていずれもよい一致を示している。

2. Co-Ga 合金

セル[3]の起電力と温度との関係を Fig. 1 に示した。

Table 1 Standard free energy of formation of Ga₂O₃.

K. A. Klinedinst and D. A. Stevenson ⁽⁷⁾	
Pt/CO, CO ₂ /ThO ₂ (+Y ₂ O ₃)/Ga, Ga ₂ O ₃ , W, Pt (600~1000°C)	
$\Delta G^0 = -252400 + 70.2 T \pm 400 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$: titration	
$\Delta G^0 = -252400 + 71.1 T \pm 400 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$: mixture	
J. V. Smith and D. Chatterji ⁽⁹⁾	
W, Ga, Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂ (+CaO)/air, Pt (660~790°C)	
$\Delta G^0 = -259340 + 78.11 T \pm 300 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Present work	
Pt, Re, Ga, Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂ (+CaO)/Fe, Fe _x O, Pt (720~1030°C)	
$\Delta G^0 = -260760 + 78.6 T \pm 400 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$	
$(\Delta G_{\text{Fe}_x\text{O}}^0 = -62950 + 15.49 T^{(8)})$ was used.)	
J. P. Coughlin ⁽¹⁰⁾ (302.7~2000°K)	
$\Delta G^0 = -261560 + 84.64 T \pm 3000 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$	

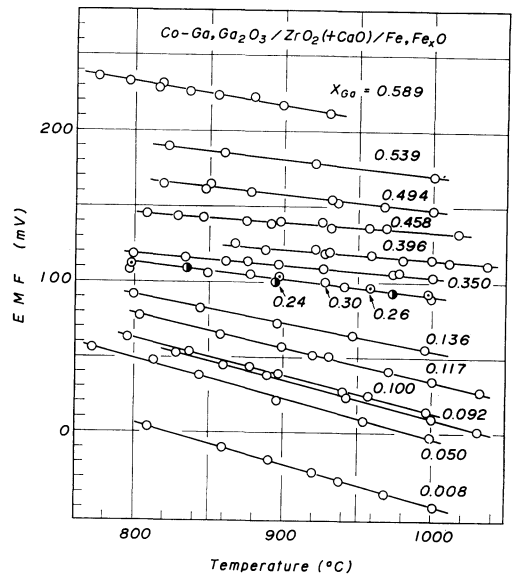


Fig. 1 Temperature dependence of the e.m.f. of the cell [3].

Ni-Ga 合金の場合と同様所定の温度に達してから 10 hr 余りで安定した起電力を示した。セルの寿命も Ni-Ga の場合と同様で長い場合 40 hr 余り安定していた。一連の測定は所定の温度に達してから約 28 hr で終り、測定は必ず昇温と降温をくり返していることと、測定終了後はじめの測定温度にもどしても $\pm 1 \text{ mV}$ 以内の誤差で一致していること、 E と T が直線関係を保っていることなどから測定途中に電極に不可逆的な変化があったとしても無視しうる程度であると考えられる。

Fig. 2 に Co-Ga 系についての Elliott の状態図⁽¹¹⁾を示す。Co 中への Ga の溶解度については Köster ら⁽¹²⁾の研究以外見あたらないようである。20% Ga 以上の相境界については Schubert ら⁽¹³⁾が求めている。Fig. 2 の状態図を参照すれば、Fig. 1 の $X_{\text{Ga}} = 0.092 \sim 0.30$ の合金の起電力は同一直線上に載るはずであるが、明らかに異なっている。

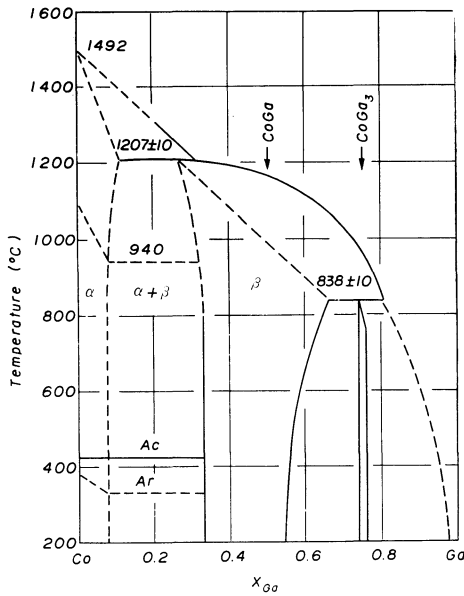


Fig.2 Phase diagram of Co-Ga system after Elliott⁽¹¹⁾.

しかも誤差範囲 ± 2 mV をはるかに越えている。光学顕微鏡によって組織観察を行なってみたところ 11.7 at% および 13.7 at% Ga-Co 合金は 800~1100°C で熱処理したものは単相であり、24, 26 および 30 at% Ga では 2 相になっていた。

Fig.2 によれば Co と CoGa の 2 相領域では 940°C に磁気変態点が存在する。Bidwell ら⁽¹⁴⁾ は Co-Pd 合金について本実験と同様の $ZrO_2(+CaO)$ を使った起電力法で磁気変態点を検出している。この変態点の上下における起電力の温度依存性の変化が小さいことと本研究の測定温度範囲の上限に近いところに変態点が存在するために検出できなかったものと思われる。

Fig.1 の結果と式(4)とからセル[1]に相当する起電力を求めると Table 2 が得られた。この結果と式(1)とを用いると a_{Ga} が、また Gibbs-Duhem の関係から a_{Co} が求め

Table 2 Temperature dependence of the e.m.f. of the cell [1].

X_{Ga}	EMF (mV)
0.008	215.75 + 0.0454 T
0.050	180.49 + 0.0378 T
0.092	186.67 + 0.0218 T
0.100	191.95 + 0.0156 T
0.117	201.84 - 0.0090 T
0.136	236.26 - 0.0525 T
0.24	275.82 - 0.1110 T
0.26	
0.30	
0.350	
0.396	320.40 - 0.1566 T
0.458	301.67 - 0.1483 T
0.494	290.63 - 0.1543 T
0.530	245.65 - 0.1331 T
0.589	214.33 - 0.1263 T
	122.48 - 0.0781 T

られる。Fig.3 に 800°C と 1000°C における a_{Ga} と a_{Co} とを示した。それぞれの a_{Ga} の値は 5~8% の誤差を含んでいる。 a_{Ga} は測定した組成範囲内で, Raoult の法則から大きく負に偏倚した。 a_{Co} は Co 側 1 次固溶体内で Raoult の法則からわずかに正に偏倚し $X_{Ga}=0.11$ あたりから負に偏倚した。 a_{Ga} , a_{Co} ともに CoGa 相内で Ga の増加とともに著しく変化した。

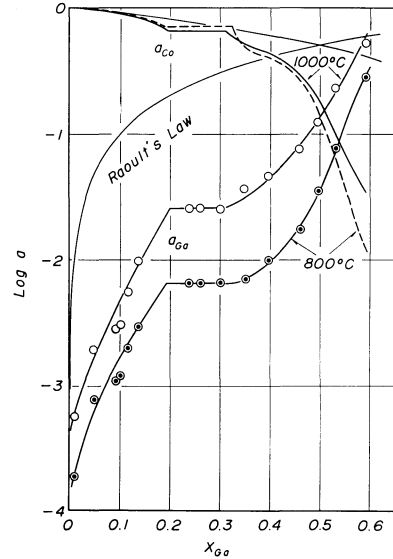


Fig.3 Activities of gallium relative to liquid gallium and of cobalt relative to solid cobalt in Co-Ga alloys.

活量曲線から相境界を求めることができる。本研究結果の α/β 境界は Schubert らの求めた境界とよい一致を示した。 $\alpha/\alpha+\beta$ 境界については Köster ら⁽¹²⁾ の結果とは大きく異なり Ga の多い側にずれている。本研究では Table 3 の値を境界と考えて熱力学的計算に用いた。

Table 3 Phase boundaries between α and β phase in Co-Ga system.

	800°C	900°C	1000°C
$\alpha/\alpha+\beta$	19 at% Ga	19.5	20
$\alpha+\beta/\beta$	32.5	32	31

Fig.4 に 800°C と 1000°C における $\Delta \bar{G}_{Ga}$, $\Delta \bar{G}_{Co}$, ΔG を示した。各組成における $\Delta \bar{G}_{Ga}$ は起電力の誤差 ± 2 mV を考慮に入れると 150 cal 程度の誤差を含んでいる。 ΔG は 50~55 at% Ga あたりの組成のところで最小値を示した。

狭い温度範囲の起電力測定から ΔH , ΔS を求める場合かなりの誤差を含むが本研究で得られた 900°C における値を Fig.5 に示した。 ΔG , ΔH はいずれも負の値を示したが ΔS は Co 側 1 次固溶体中で小さな正の値を示し Ga 量の増加とともに負の値を示した。 ΔH に関しては ± 1 kcal 程度の誤差を含んでいると考えられるが CoGa の組成のところで約 -9.4 kcal/g-atm の値を示した。

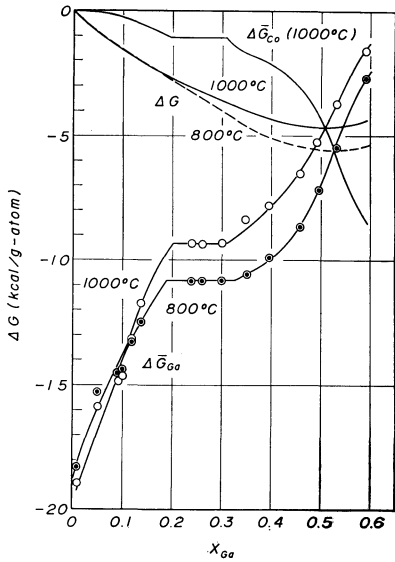


Fig. 4 Relative molar free energies of formation of Co-Ga alloys.

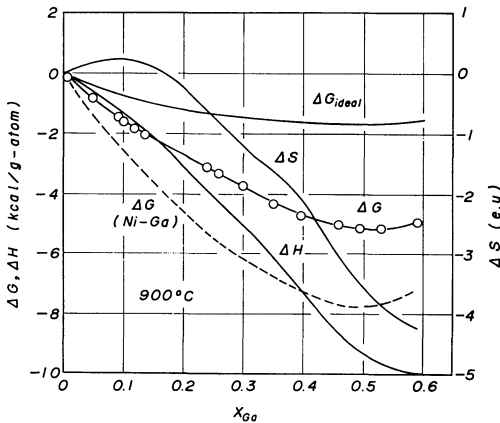


Fig. 5 Relative integral molar free energies, entropies and enthalpies of formation of Co-Ga alloys at 900°C.

V. 考 察

1. Ga-O 系について

高温における Ga₂O₃(s) の標準生成自由エネルギーに関しては起電力法で Klinedinst ら⁽⁷⁾ と Smith ら⁽⁹⁾ が Table 1 に示したような温度範囲で測定している。Klinedinst ら⁽⁷⁾ によれば Ga と Ga₂O₃ とを混合した方法で求めた ΔG_{Ga₂O₃}⁰ は電量滴定法で求めた場合よりも約 1.4 kcal/mol 大きな値を示し、混合法による結果が信頼性が高いとしている。滴定法を用いる場合、電極が酸素の供給体あるいは吸収体として十分働くことが必要であり、通電と起電力測定とを同一の電解質を用いて行なう場合には通電によって電解質が変質したりあるいは電解質と電極との界面で分極が起こったりする懸念がある。本研究では Ga と Ga₂O₃ を

混合する方法を用い標準極としては Fe, Fe₂O を用いた。ΔG_{Fe₂O}⁰ の値は多くの研究者⁽¹⁵⁾ によって測定されていて、むしろ ΔG_{NiO}⁰⁽¹⁶⁾ よりも研究者による差が小さいようである。さらに ΔG_{Ga₂O₃}⁰ に近い ΔG⁰ を有するという理由から Fe, Fe₂O を用いた。液体を電極として用いる場合にはリードとして用いる材料の選択が重要であり、Smith ら⁽⁹⁾ は Ga, Ga₂O₃ のリードには W 線を用いているが、起電力を測定する時だけは液体金属と接触するようにすれば十分使えると報告している。本研究では Seybolt⁽¹⁷⁾ と同様 Re 線を用いたが高温でも十分使用できた。ただし脆くなるために再使用は不可能であった。

Coughlin⁽¹⁰⁾ のデータ集には室温から 1000°K までの温度範囲で Ga₂O(s) の存在が記されているが、液体の Ga あるいは固体の Ga₂O₃ が共有している限り固体状態の酸化物で存在すれば起電力法で検出できるはずである。本実験よりも低い温度で測定している Klinedinst ら⁽⁷⁾ および Smith ら⁽⁹⁾ の結果を参照しても固体状態の Ga₂O は存在しないことが推察される。

Frosch ら⁽¹⁸⁾ は 4/3 Ga(l) + 1/3 Ga₂O₃(s) = Ga₂O(g) なる反応の Ga₂O の平衡圧 (p_{Ga₂O}) を測定している。それによると p_{Ga₂O} は小さな値であり、また本実験における温度範囲では Ga₂O(g) よりも Ga₂O₃(s) の方が安定である。実験的には安定な起電力値が得られること、昇温と降温をくり返しても起電力と温度に直線関係が保たれることなどからも、上式の反応は本研究の条件下では無視してもさしつかえないと結論できる。純粋な Ga の代わりに Co-Ga 合金を用いた場合 Ga の活量は低下し合金と Ga₂O₃ とが共存する場合の p_{Ga₂O} はさらに小さくなる。

2. Co-Ga 合金について

実験結果の項に述べたように本研究で得た Co 中の Ga の溶解度は Köster ら⁽¹²⁾ が求めた値と大きく異なった。1100°C で長時間熱処理した 24 at% Ga および 30 at% Ga-Co 合金を X 線マイクロアナライザーで分析したところ、前者の基地は約 21 at% Ga、粒界に現われた第 2 相は約 30 at% Ga であり、後者のそれらは 30 at%, 21 at% Ga と逆になっていた。この結果も参照して Table 3 の値を相境界の組成として熱力学的諸量を計算するのに用いた。Köster ら⁽¹²⁾ の結果と本研究結果との不一致の原因は明らかではないが、彼らが第 2 相であると判断した粒界の第 2 相が Ga が関与した CoGa であったかどうかの問題である。

1 次固溶体中で a_{Ga} が Raoult の法則より大きく負に偏倚し a_{Co} がわずかに正に偏倚したが、このような活量変化は Co-Pd⁽¹⁴⁾⁽¹⁹⁾, Ni-Pd⁽²⁰⁾, Fe-Pd⁽¹⁴⁾⁽²¹⁾ 系でもみられている。

CsCl 型の間化合物について Libowitz⁽¹⁾ の示したモデルを用いて、活量値から存在する点欠陥の種類を決めてみることにする。即ち AB_{1+x} で表わされる間化合物で a_B と定

Table 4 Energy parameters for defects in CoGa phase after the model of Libowitz⁽¹⁾.

δ	a_{Ga}	$C_{Co(Ga)} \times 10^3$	$C_{\square Ga} \times 10^3$	$C_{ICo} \times 10^3$	$C_{\square Co}$	C_{IGa}	$C_{Ga(Co)}$
-0.150	0.0173	5.35	3.05	0.63	—	—	—
-0.104	0.0226	5.59	2.62	0.50	—	—	—
-0.042	0.0386	5.77	1.69	0.30	—	—	—
-0.006	0.0701	3.86	0.42	0.07	—	—	—
+0.030	0.1402	—	—	—	4.81	27.9	1.15
+0.089	0.3999	—	—	—	4.89	26.6	1.94

比組成からのずれ δ との関係は格子中に存在する点欠陥の種類に依存し、 δ が大きいところでは 1 種類の欠陥のみが支配的であると仮定すると

A の vacancy に対しては $a_B = C_{\square A} \left(\frac{\delta}{1+\delta} \right)$

B の interstitial に対しては $a_B = C_{IB} \left(\frac{\delta}{\alpha - \delta} \right)$

B の substitutional に対しては $a_B = C_{B(A)} \left(\frac{\delta}{2+\delta} \right)^{1/2}$

B の vacancy に対しては $a_B = C_{\square B} \left(\frac{1+\delta}{-\delta} \right)$

A の interstitial に対しては $a_B = -C_{IA} [\alpha(1+\delta) + \delta]^{\alpha+1} / \delta [\alpha(1+\delta)]^\alpha$

A の substitutional に対しては $a_B = 2 C_{A(B)} (1+\delta) / [(2+\delta)(-\delta)]^{1/2}$

が成りたつ。ここで $C_{\square A}, C_{IB} \dots$ などは点欠陥の生成自由エネルギーを含む温度パラメータであり、 α は一つの A 原子位置あたりの interstice の数で CsCl 型では $\alpha=6$ である。これらの式に 900°C における a_{Ga} と δ とを代入して $C_{\square A}, C_{IB}$ 等を求めると Table 4 のようになる。Table 4 より Co 側の CoGa 相では Ga 位置を Co で置換した置換型の点欠陥が支配的であり、Ga 側では Co の位置の一部が空孔になっていると結論でき、それらは Schubert ら⁽¹³⁾の格子定数の測定結果とも矛盾しない。

つぎに前報⁽⁴⁾の NiGa と同様 CoGa 相について Ettenberg ら⁽³⁾の示した次の式を用いて不規則度 α を求めてみる。

$$\frac{a_{Ga}}{a_{Ga}^0} = \frac{1}{2^{1/3}} \left[\frac{\alpha}{-\delta} \right]^{1/2}$$

ここで a_{Ga}^0 : 定比組成における Ga の活量
 a_{Ga} : 定比組成から $-\delta$ だけずれた組成における Ga の活量、 α : 不規則度。

結果を Fig. 6 に示す。不規則度は 800°C で約 0.010、900°C で 0.012、1000°C で 0.017 程度であると思われる。

Fig. 5 の定比組成における $\Delta H_{CoGa} = -9.4 \text{ kcal/mol}$ と上述の $\log \alpha \sim -1.9 (\alpha = 0.012)$ とは Ettenberg ら⁽³⁾の示した $-\Delta H$ と $-\log \alpha$ との直線関係に対して、NiGa 相と同様にはずれた位置にあり、NiGa 相と比べて $-\Delta H, -\log \alpha$ とともに小さな値を示した。NiGa と CoGa との上下関係は NiAl と CoAl とのそれと同様であった。

1 次固溶液中での ΔH に関しても前報と同様に $\Delta H = \Delta H_B + \Delta H_V + \Delta H_U$ の三つに分けて考えてみる。

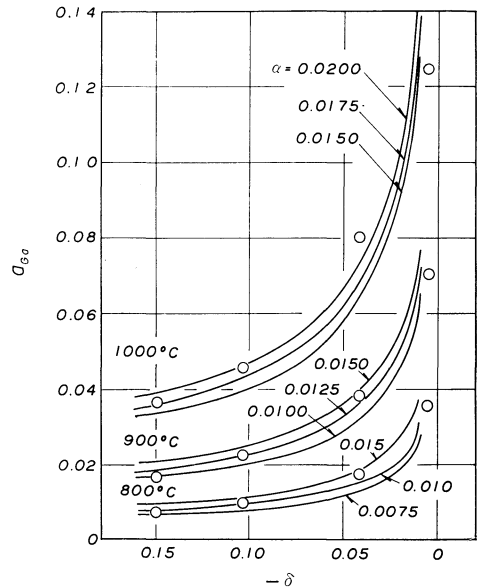


Fig. 6 Relation between activities of gallium and disorder parameter (α) according to the equation of Ettenberg et al.⁽³⁾ in the CoGa phase.

ここで ΔH_B : 生成エンタルピー ΔH におよぼす結合のエンタルピー項、 ΔH_V : 原子の大きさの差による弾性歪の項、 ΔH_U : 結晶構造が異なる場合の変態の項。
 ΔH_V に関しては Heumann⁽²²⁾のモデルをもとにして Predel ら⁽²³⁾が計算している次の式を用いる。

$$\Delta H_V = T_A \frac{\beta_A}{\kappa_A} (V_B - V_A) x_A^2 x_B + T_B \frac{\beta_B}{\kappa_B} (V_B - V_A) x_A x_B^2$$

ここで $T_{A,B} = 0.4 T_s$ 、ただし T_s は純金属 A, B の融点 (°K)、 β_i : 元素 i の体膨張係数 (1/°K)、 κ_i : 元素 i の等温圧縮率 (cm³/cal)、 V_i : 元素 i のモル容積 (cm³/g-atom)。本系では A が Co, B が Ga に相当する。 β_i, κ_i, V_i の値としては Mott ら⁽²⁴⁾および Pearson⁽²⁵⁾の著書から引用した。Co 側 1 次固溶液中の格子定数と Ga 濃度との関係は Luo ら⁽²⁶⁾が液体急冷した Co-Ga 合金について報告している。粗い近似として液体急冷した試料と熱処理後急冷した試料とで格子定数が同じであると考えて、彼らの実験結果を用いると $V_{Ga} = 1.24 V_{Co}$ が得られ、これらの数値を上述の式に代入すると ΔH_V が得られた。 ΔH_U は、Predel ら⁽²³⁾によると $\Delta H_{Ga}^{orth \rightarrow fcc} = 2 \text{ kcal/g-atom}$ であり $\Delta H_U = X_{Ga} \cdot \Delta H_{Ga}^{orth \rightarrow fcc}$ を仮定すると計算できる。これらを Fig. 7 に示した。 $\Delta H_V, \Delta H_U$ とともに ΔH に比べれば正の小さな値

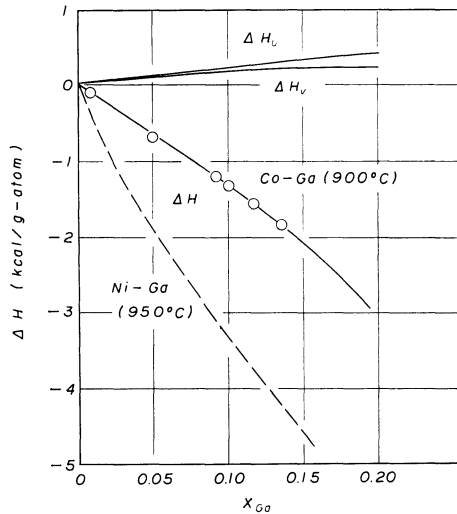


Fig. 7 Strain contribution (ΔH_V) and transformation contribution (ΔH_U) to relative integral molar enthalpies of formation of Co-Ga alloys after the equation of Predel and Stein⁽²³⁾.

であり Ga の融解熱 1.336 kcal/g-atom⁽²⁷⁾ も比較的小さな値であり ΔH はほとんどが結合に関する部分であると考えられる。

Co 合金の熱力学的性質についての報告は少ないが, Ni-Cr 合金⁽²⁸⁾ と Co-Cr 合金⁽²⁹⁾ の実験結果について比べてみると後者の ΔH が前者のそれよりも大きな値を示し, Ni-Ga と Co-Ga の ΔH と大小関係は同じである。

これら Ni-Ga と Co-Ga の熱力学的性質の違いには, Ni と Co の原子半径の差⁽³⁰⁾ が非常に小さいことから電気陰性度の差⁽³¹⁾ および両者の電子構造の差が関係していると考えられる。

VI. 結 論

固体電解質として $ZrO_2(+CaO)$ を用いた起電力法によって高温における $Ga_2O_3(s)$ の標準生成自由エネルギーと, 0~58.9 at% Ga の組成で 800~1000°C における Co-Ga 固体合金の熱力学的諸量を求めつぎの結果が得られた。

$$(1) \Delta G_{Ga_2O_3}^0 = -260760 + 78.6 T (\text{°K}) \pm 400 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (720 \sim 1030 \text{°C})$$

(2) Ga の活量は測定した組成範囲で Raoult の法則から大きく負に偏倚した。Co 側 1 次固溶体中での活量の組成依存性は小さく, CoGa 相内では大きかった。Co の活量は Co 側 1 次固溶体中でわずかに正に偏倚し Ga 量の増加とともに負に偏倚した。

(3) Ni-Ga 合金と比べて, ΔG , a_{Ga} はともに大きな値を示した。

(4) 800~1000°C における Co 中への Ga の溶解度は Elliott の状態図に示されている値よりも大きい結果が得られた。

最後に, 本研究における試料の化学分析に御協力いただいた住友電気工業株式会社第一研究部の方々に厚く御礼申し上げます。

文 献

- (1) G.G.Libowitz: *Met. Trans.*, **2**(1971), 85; *J. Solid State Chem.*, **1**(1969), 50; G.G.Libowitz and J. B. Lightstone: *J. Phys. Chem. Solids*, **28**(1967), 1145 など。
- (2) Y.A.Chang, I.Gyuk and J.Franks: *Acta Met.*, **19**(1971), 939; I.Gyuk and Y.A.Chang: *Scripta Met.*, **6**(1972), 267; W.W.Liang and Y.A.Chang: *Scripta Met.*, **6**(1972), 863.
- (3) M. Ettenberg, K. L. Komarek and E. Miller: *Met. Trans.*, **2**(1971), 1173.
- (4) 片山 巖, 伊木茂男, 幸塚善作: *金属学会誌*, **38**(1974), 332.
- (5) 片山 巖, 島谷博之, 幸塚善作: *金属学会誌*, **37**(1973), 509.
- (6) I.Katayama and Z.Kozuka: *Technol.Rept.Osaka Univ.*, **23**(1973), 411.
- (7) K.A.Klinedinst and D.A.Stevenson: *J. Chem. Thermodyn.*, **4**(1972), 565.
- (8) R.A.Rapp: *Techniques of Metals Research*, B.F. Bunshah ed., *Physicochemical Measurements in Metals Research*, Vol. **IV**, Part 2. Interscience Pub., N. Y., (1970), 123.
- (9) J.V.Smith and D.Chatterji: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **56**(1973), 288.
- (10) J.P.Coughlin: *U.S. Bur. Mines Bull.*, **542**(1954), 21.
- (11) R. P. Elliott: *Constitution of Binary Alloys*, 1st Supplement, McGraw-Hill, N. Y., (1965), 320.
- (12) W. Köster und E. Horn: *Z. Metallk.*, **43**(1952), 333.
- (13) K. Schubert, H.L. Lukas, H-G. Meißner und S. Bhan: *Z. Metallk.*, **50**(1959), 534.
- (14) L.R.Bidwell, F.E.Rizzo and J.V.Smith: *Acta Met.*, **18**(1970), 1013.
- (15) G.C.Charette and S.N.Flengas: *J. Electrochem. Soc.*, **115**(1968), 796; H.F.Rizzo, R.S.Gordor and I.B.Culter: *J. Electrochem. Soc.*, **116**(1969), 266; F.D.Richardson and J.H.E.Jeffes: *J. Iron Steel Inst.*, **160**(1948), 261 など。
- (16) G.C.Charette and S.N.Flengas: *J. Electrochem. Soc.*, **115**(1968), 796; F.D.Richardson and J.H.E.Jeffes: *J. Iron Steel Inst.*, **160**(1948), 261; C. B. Alcock and T.N.Belford: *Trans. Faraday Soc.*, **60**(1964), 822; R. N. Pease and R. S. Cook: *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**(1926), 1199 など。
- (17) A. U. Seybolt: *J. Electrochem. Soc.*, **111**(1964), 697.
- (18) C. J. Frosch and C. D. Thurmond: *J. Phys. Chem.*, **66**(1962), 877.
- (19) K. Schwerdtfeger and A. Muan: *Acta Met.*, **13**(1965), 509.
- (20) L. R. Bidwell and R. Speiser: *Acta Met.*, **13**(1965), 61.
- (21) C. B. Alcock and A. Kubik: *Acta Met.*, **17**(1969), 437.
- (22) Th. Heumann: *Z. Elektrochem.*, **57**(1953), 724.
- (23) B. Predel and D. W. Stein: *Acta Met.*, **20**(1972), 515.
- (24) N. F. Mott and H. Jones: *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Dover Pub., N. Y., (1958), 318.

- (25) W.B.Pearson : *A. Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, London, (1958), 125.
- (26) H.L.Luo and P.Duwez : *Can. J. Phys.*, **41** (1963), 758.
- (27) O.Kubaschewski, E.Ll Evans and C.B.Alcock : *Metallurgical Thermochemistry*, 4th ed. Pergamon Press, London, (1967), 292.
- (28) M.V.Rao and E.Flores-Magon L. : *Met. Trans.*, **4** (1973), 2471.
- (29) H.B. Bell, J. P. Hajra, F. M. Putland and P.J. Spencer : *Metal Sci. J.*, **7** (1973), 185.
- (30) たとえば F. Laves : *Theory of Alloys Phases*, ASM, (1956), 124.
- (31) たとえば W. Gordy and W.J.O. Thomas : *J. Chem Phys.*, **24** (1956), 439.
-