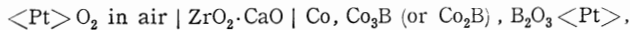


起電力法による  $\text{Co}_3\text{B}$  および  $\text{Co}_2\text{B}$  の熱力学的性質の研究\*

大 森 慎一郎\*\* 橋 本 雍 彦\*\*

Shinichiro Omori and Yasuhiko Hashimoto : Studies on Thermodynamic Properties of  $\text{Co}_3\text{B}$  and  $\text{Co}_2\text{B}$  by e.m.f. Measurements. The e.m.f. measurements were made on the cell,



by using a Co-B alloy containing about 20 at% B. The e.m.f. values were used in calculation of the thermodynamic properties of  $\text{Co}_3\text{B}$  and  $\text{Co}_2\text{B}$ . The calculated thermodynamic properties are as follows :

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{\text{Co}_3\text{B}}^\circ &= -25229 + 4.775 T \pm 100 \text{ cal/mol} \\ \Delta H_{\text{Co}_3\text{B}}^\circ &= -25229 \text{ cal/mol} \\ \Delta S_{\text{Co}_3\text{B}}^\circ &= -4.775 \text{ e. u.} \end{aligned} \right\} (1090 \sim 1200^\circ\text{K})$$

and

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{\text{Co}_2\text{B}}^\circ &= -41322 + 19.172 T \pm 100 \text{ cal/mol} \\ \Delta H_{\text{Co}_2\text{B}}^\circ &= -41322 \text{ cal/mol} \\ \Delta S_{\text{Co}_2\text{B}}^\circ &= -19.172 \text{ e. u.} \end{aligned} \right\} (970 \sim 1150^\circ\text{K})$$

In the diagram of the e.m.f. vs temperature, the intersection of a line for the system  $\text{Co} + \text{Co}_3\text{B}$  with a line for the system  $\text{Co} + \text{Co}_2\text{B}$  yielded a eutectoidal temperature of  $845^\circ\text{C}$ .

(Received October 31, 1975)

\*\* 姫路工業大学金属材料工学教室 (Department of Materials Science, Himeji Institute of Technology, Himeji)

\* 1975年5月粉体および粉末冶金協会東京大会に発表

## I. 緒 言

溶浸合金の溶浸材としてのホウ素を含むニッケル合金に関する基礎的研究の一環として、さきに著者らは、Ni-B 2成分系<sup>(1)</sup>および Ni-B-Si 3成分系<sup>(2)</sup>部分状態図の作成ならびに起電力法による Ni<sub>3</sub>B および Ni<sub>2</sub>B の熱力学的性質の測定<sup>(3)</sup>を行なった。さらに、同様の目的によって、Co<sub>3</sub>B を含む Co-B 2元合金について金属組織学的な検討を行なった結果、Co<sub>3</sub>B は低温では安定相としては存在せず、850°C 付近で Co と Co<sub>2</sub>B に共析分解することを発見したので、この点に重点を置いてさらに詳細な検討を加え、Co<sub>2</sub>B 組成までの Co-B 2成分系について新しい状態図を作成した<sup>(4)</sup>。

本報では、前報<sup>(4)</sup>で述べた組成範囲内における主要な出現相であり、かつコバルト系溶浸材あるいは溶浸合金の中でもおそらく主要な出現相となることが予想される Co<sub>3</sub>B および Co<sub>2</sub>B の熱力学的性質に関する知見を得るとともに、前記 Co<sub>3</sub>B の共析分解を確認する目的で、ZrO<sub>2</sub>-CaO を固体電解質とする起電力測定を行なった結果を報告する。

## II. 実験方法

### 1. 予備考察

著者らによって作成された Co-B 系部分状態図 (0~33.3 at% B) を Fig. 1 に示す。図からわかるように、845°C 以下では 0~33.3 at% B までの全組成域にわたって Co と Co<sub>2</sub>B の 2相が安定に存在し、845°C 以上の固相域では、0~25 at% B までは Co と Co<sub>3</sub>B の 2相が、25~33.3 at% B までは Co<sub>3</sub>B と Co<sub>2</sub>B の 2相がそれぞれ安定に存在する。

ここで、ZrO<sub>2</sub>-CaO を固体電解質として、一方を大気極他方を試料極とする酸素濃淡電池：

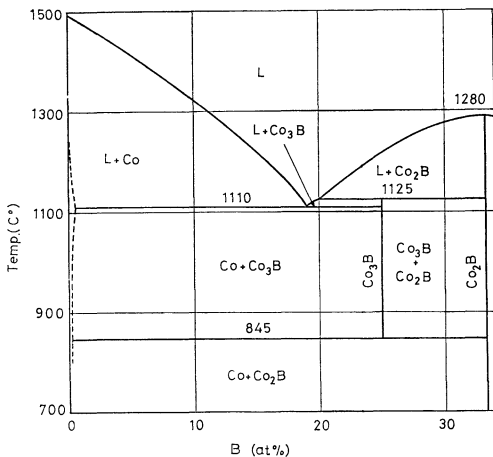
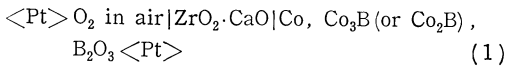


Fig. 1 Partial phase diagram of the system Co-B.

を構成させた場合、右極における酸素ポテンシャルは、Ni-B 系<sup>(3)</sup>の場合と同様の考察により、試料中の B の活動度によって定まることになる。したがって、この合金中の B の相対モル比自由エネルギー  $\Delta \bar{G}_B$  は、電池 (1) の起電力  $E$  と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の標準生成自由エネルギー  $\Delta G_{B_2O_3}^\circ$  から

$$\Delta \bar{G}_B = (1/2) \Delta G_{B_2O_3}^\circ - (3/4) RT \ln p_{O_2}(\text{左}) + 3FE \quad (2)$$

で示される。

Co 中への B の溶解度は 0.03 wt% ( $\approx 0.16$  at% B) 以下に過ぎず<sup>(6)</sup>、また Co<sub>3</sub>B および Co<sub>2</sub>B の単相領域も狭いと考えられるので、これらを無視すると、Co<sub>3</sub>B および Co<sub>2</sub>B の標準生成自由エネルギーは、式 (2) によって得られるこれらの化合物の  $\Delta \bar{G}_B$  に等しくなる。

### 2. 試料(電極物質)

電極物質用 Co-B 合金 (Co+Co<sub>3</sub>B あるいは Co+Co<sub>2</sub>B) は、純度 99.5% のコバルト粉末 (モンド法) および純度 97% のホウ素粉末 (Borax 社製) を原料として、Co-Co<sub>3</sub>B 共晶に近い組成 (約 20 at% B) となるように配合し、アルミナ (日本化学陶業製, SSA 質) を用いて真空中で溶製後、石英管に真空封入し、700°C 以上 1000°C 以下の種々の温度で 500~1000 hr 均一化熱処理後水中で急冷して調製した。得られた試料は顕微鏡観察と X 線回折により 2 相組織 (Co+Co<sub>3</sub>B あるいは Co+Co<sub>2</sub>B) になっていることを確認した後、表皮部を除去し、アルミナ乳鉢 (日本化学陶業製, SSA 質) を用いて約 100 メッシュ以下に粉砕して電極物質とし、その約 2g を 1 回の測定に供した。

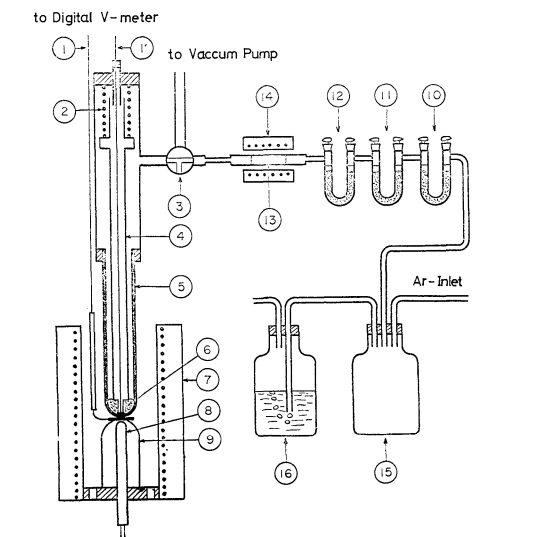
合金試料の溶製にあたってとくに共晶付近の組成を選んだのは、微細な凝固組織を得ることにより、その後の均一化熱処理を容易にするためである。

### 3. 実験装置および操作

実験装置 (電池) の概略を Fig. 2 に示す。ZrO<sub>2</sub>-CaO 固体電解質 (以後セルと記す) ⑤ は外径 15 mm、内径 11 mm、長さ 115 mm の一端封じ管 (CaO 約 11 mol%, 日本化学陶業製, ZR-11) を用いた。電池の起電力測定には横河電機製、2805 型デジタル電圧計 (5 けた表示, 内部抵抗 500 M $\Omega$ ) を用いた。なお本装置は前報<sup>(3)</sup> (Ni<sub>3</sub>B および Ni<sub>2</sub>B の起電力測定) で用いたのほとんど同一である。

本電池構成においては、式 (1) に示したように、右極 (試料極) の電極物質中に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を介在させる必要があるが、前報<sup>(3)</sup> でも述べたように、これを B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の配合添加によって行なうと B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とセルとの反応のため起電力が上昇し安定した値が得られないので、本実験においても前報<sup>(3)</sup> 同様、セル内の微量酸素と電極物質との反応により少量の B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をセル内で生成させる方法を用いた。

起電力の測定は 5~10 min 間隔で行なった。測定中の温度制御は変圧器の手動調節によって行ない、温度の変動を  $\pm 2^\circ\text{C}$  以内に押えた。



①① Pt lead wire                    ⑨ Supporter  
 ② Spring                            ⑩ Silicagel tube  
 ③ T-cock                            ⑪  $\text{CaCl}_2$  tube  
 ④ Porcelain tube                ⑫  $\text{P}_2\text{O}_5$  tube  
 ⑤  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  solid electrolyte ⑬ Sponge titanium getter  
 ⑥ Co-B alloy powder            ⑭ Furnace for getter  
 ⑦ Electric furnace                ⑮ Argon reservoir  
 ⑧ Pt-Pt-Rh thermocouple      ⑯ Argon bleeder

Fig.2 Schematic diagram of the cell assembly.

III. 実験結果および考察

$\text{Co}_3\text{B}$  および  $\text{Co}_2\text{B}$  の熱的安定性を示す代表的な実験結果を Table 1 および Fig. 3 に示す。実験 1 および 2 はともに  $865^\circ\text{C}$  における測定であるが、測定前の試料の熱処理条件が異なる。すなわち、実験 1 の調料は  $800^\circ\text{C}$ , 1000 hr 保持後急冷、実験 2 の試料は  $900^\circ\text{C}$ , 1000 hr 保持後急冷されたものである。X 線回折および顕微鏡観察の結果、前者からは Co と  $\text{Co}_2\text{B}$  のみが、後者からは Co と  $\text{Co}_3\text{B}$  のみが確認され、他の相の混在は認められなかった。しかしながら、起電力測定後の試料の X 線回折からは、実験 1 の試料では  $\text{Co}_2\text{B}$  の回折強度の減少および  $\text{Co}_3\text{B}$  の回折線の出現が認められた。実験 2 の試料では測定前後における回折図形の変化は生じなかった。

測定前後の X 線回折の結果から、Fig. 3 の曲線 1 に示す実験 1 の起電力-時間曲線において、所定の温度  $865^\circ\text{C}$  に到達して約 1 hr 後から約 5 hr 持続した安定起電力 (1383

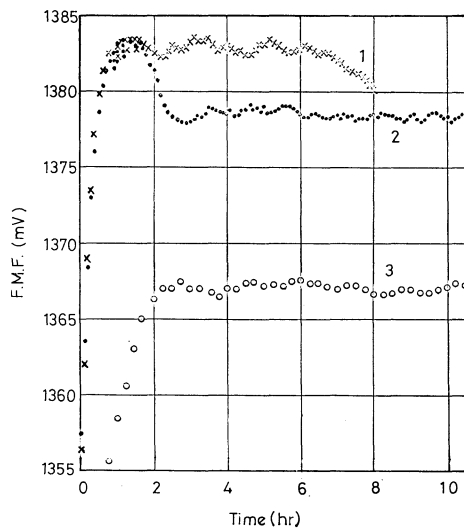


Fig.3 Typical changes of e.m.f. values with time.  
 1 :  $\text{Co}+\text{Co}_2\text{B}$ ,  $865^\circ\text{C}$ , 2 :  $\text{Co}+\text{Co}_3\text{B}$ ,  $865^\circ\text{C}$ , 3 :  $\text{Co}+\text{Co}_3\text{B}$ ,  $900^\circ\text{C}$ .

$\pm 0.5 \text{ mV}$ ) は  $\text{Co}+\text{Co}_2\text{B}$  によるものであり、その後の起電力低下は  $\text{Co}+\text{Co}_3\text{B}$  による起電力への移行を意味するものと考えられる。すなわち、温度  $865^\circ\text{C}$  においては安定相は  $\text{Co}_3\text{B}$  であり、 $\text{Co}_2\text{B}$  は準安定相と考えることができる。なお、安定起電力値における  $\pm 0.5 \text{ mV}$  の変動は、Fig. 3 からもわかるように、約 1 hr の周期でおこる緩慢なものであり、これはセルの温度変動 ( $865 \pm 2^\circ\text{C}$ ) に対応しており、温度の影響である。

Fig. 3 の曲線 2 に示されるように、実験 2 においては、所定温度  $865^\circ\text{C}$  に到達後約 1 hr で 1383 mV 前後の高い起電力 (ただし、この場合は実験 1 と異なり、かなり不安定で 1~2 mV の範囲内で絶えず変動した) を生じ、約 30 min この状態が続いた後、起電力は急激に低下し、以後は  $1378.5 \pm 0.5 \text{ mV}$  の安定した起電力が持続した。初期の高い起電力は、昇温中に試料が  $\text{Co}_2\text{B}$  の安定温度域 (Fig. 1 参照) を通過する際、 $\text{Co}_3\text{B}$  中に共析分解による  $\text{Co}_2\text{B}$  の生成があり、これが測定温度  $865^\circ\text{C}$  において再び  $\text{Co}_3\text{B}$  に戻るまでの間  $\text{Co}+\text{Co}_2\text{B}$  としての起電力を示したことによるものと思われ、また、起電力の指示値が絶えず変動したのは電極物質が熱力学的に安定な状態になかったためと考えられる。測定後の電極物質の X 線回折から推定して、中期以

Table 1 Experimental data of typical e.m.f. measurements.

Experimental No.	Temperature of e.m.f. measurement ( $^\circ\text{C}$ )	Specimen			
		Heat treatment		Phases identified by X-ray analysis	
		Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Time (hr)	Before measurement	After measurement
1	$865 \pm 2$	800	1000	Co, $\text{Co}_2\text{B}$	Co, $\text{Co}_3\text{B}$ , $\text{Co}_2\text{B}$
2	$865 \pm 2$	900	1000	Co, $\text{Co}_3\text{B}$	Co, $\text{Co}_3\text{B}$
3	$900 \pm 2$	900	1000	Co, $\text{Co}_3\text{B}$	Co, $\text{Co}_3\text{B}$

降の安定した起電力 ( $1378.5 \pm 0.5$  mV) は  $\text{Co} + \text{Co}_3\text{B}$  の平衡電位によるものと考えられる。

実験 3 は、実験 2 と同様  $900^\circ\text{C}$  で熱処理し  $\text{Co} + \text{Co}_3\text{B}$  を出現させた試料を用いて  $900^\circ\text{C}$  で測定を行なったものであるが、この場合は、安定起電力 ( $1367 \pm 0.5$  mV) が得られるまでに約 2 hr を要し、かつ実験 2 におけるような初期の高い起電力は現われなかった。これは  $\text{B}_2\text{O}_3$  の生成量が少なかったため<sup>†</sup>、電極反応が平衡に達するのに長時間を要し、その間に低温で生成した  $\text{Co}_2\text{B}$  核が再溶解したためと考えられる。X線回折により、測定前後における相変化が生じていなかったことを合わせ考えて、 $900^\circ\text{C}$  における安定相も  $\text{Co}_3\text{B}$  であり、測定された安定な起電力値は  $\text{Co} + \text{Co}_3\text{B}$  によるものとしてよい。

Table 1 および Fig. 3 に示したと同様の測定を  $650^\circ\text{C}$  から  $950^\circ\text{C}$  の範囲内における種々の温度で行なった。測定温度範囲内で低温になるほど起電力の変動が大きくなる ( $700^\circ\text{C}$  で  $\pm 1.5$  mV 以内)、 $650^\circ\text{C}$  ではもはや再現性のある安定な値は得られなかった。また  $925^\circ\text{C}$  では温度変動が  $\pm 3^\circ\text{C}$  とやや大きくなったため、起電力値の変動は増大したが、それでも  $\pm 1$  mV の範囲内で安定な値が得られた。しかしながら  $950^\circ\text{C}$  では前述した副反応 ( $\text{B}_2\text{O}_3$  によるセルの汚染) に起因すると思われる起電力の上昇が見られはじめ、安定な値は得られなかった。

電極物質として  $\text{Co} + \text{Co}_3\text{B}$  を用いた  $800^\circ\text{C}$  の測定では、最初の数時間の起電力値が、その後の安定した値と比較して  $3 \sim 5$  mV 高く、かつ変動がやや大であったことを除いては、 $\text{Co} + \text{Co}_2\text{B}$  を電極物質とした場合と変わらず、約 50 hr 測定後の試料の X 線回折からは  $\text{Co}_3\text{B}$  は検出されなかった。

得られた安定起電力と温度の関係を Fig. 4 に示す。図において白い矩形は  $\text{Co} + \text{Co}_2\text{B}$  による起電力を、黒い矩形は

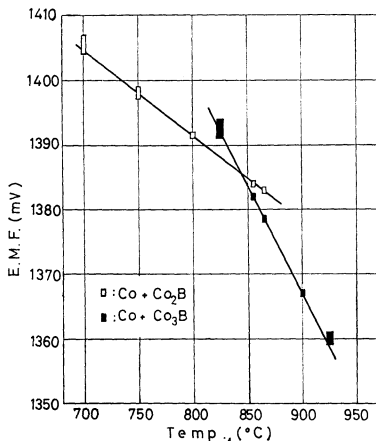


Fig. 4 E.m.f. values of the cell (1) as the function of temperature.

<sup>†</sup> 過剰の  $\text{B}_2\text{O}_3$  によるセルの汚染を防ぐため、特に高温になるほど  $\text{B}_2\text{O}_3$  の生成量が少なくなるような昇温方法を選んだ。

$\text{Co} + \text{Co}_3\text{B}$  による起電力を表わし、それらの大きさは起電力と温度の変動幅を示す。

Fig. 4 における  $825^\circ\text{C}$  での  $\text{Co} + \text{Co}_3\text{B}$  による起電力値は、 $850^\circ\text{C}$  以上での測定を行なった後、温度を下げた測定で得られた値であるが、 $\text{Co}_3\text{B}$  の分解にともない起電力が低下するので持続性のある安定な値は得られず、再現性も悪く、やや不正確な値 ( $1391 \sim 1394$  mV) となった。

これらの起電力値は、Fig. 4 にも示したように、測定温度範囲では、 $\text{Co} + \text{Co}_2\text{B}$  系および  $\text{Co} + \text{Co}_3\text{B}$  系に対応する 2 本の直線で表わされる。最小自乗法で処理して得られた起電力と温度の関係はそれぞれ次の通りであった。

$$E_{\text{Co}+\text{Co}_2\text{B}} = 1496.9 - 0.1318 T (^\circ\text{C}) \pm 1.5 \text{ mV} \quad (700 \sim 880^\circ\text{C}) \quad (3)$$

$$E_{\text{Co}+\text{Co}_3\text{B}} = 1672.7 - 0.3399 T (^\circ\text{C}) \pm 1.5 \text{ mV} \quad (820 \sim 930^\circ\text{C}) \quad (4)$$

誤差  $\pm 1.5$  mV には上述の温度変動による測定誤差  $\pm 0.5$  mV の上に、直線で近似したことによる標準偏差  $\pm 0.5$  mV およびデジタル電圧計の精度に起因する誤差  $\pm 0.5$  mV がそれぞれ加算されている。

$\text{Co}_2\text{B}$  および  $\text{Co}_3\text{B}$  の標準生成自由エネルギー  $\Delta G_{\text{Co}_2\text{B}}^\circ$  および  $\Delta G_{\text{Co}_3\text{B}}^\circ$  は、それぞれ式 (3) および (4) を式 (2) に代入し、 $\Delta G_{\text{B}_2\text{O}_3}^\circ$  の値として JANAF 熱化学データ集によるものを採用することにより、温度の関数として、次式のように表わされる。

$$\Delta G_{\text{Co}_2\text{B}}^\circ = -41322 + 19.172 T (^\circ\text{K}) \pm 100 \text{ cal/mol} \quad (970 \sim 1150^\circ\text{K}) \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{Co}_3\text{B}}^\circ = -25229 + 4.775 T (^\circ\text{K}) \pm 100 \text{ cal/mol} \quad (1090 \sim 1200^\circ\text{K}) \quad (6)$$

上式より計算された値を Fig. 5 に示す。図から明らかなように、2 つの直線は  $1118^\circ\text{K}$  ( $845^\circ\text{C}$ ) で交わり、この温度以下では  $\text{Co}_2\text{B}$  が、以上では  $\text{Co}_3\text{B}$  が熱力学的に安定相となる。前報<sup>(4)</sup> における組織観察および X 線回折から、 $\text{Co}_3\text{B}$  は冷却に際して共析分解反応により  $\text{Co} + \text{Co}_2\text{B}$  を生成する

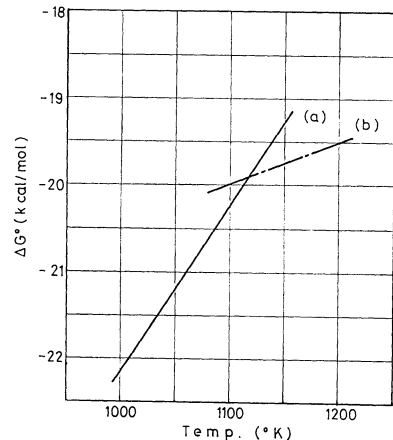
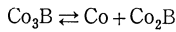


Fig. 5 Standard free energies of formation of  $\text{Co}_3\text{B}$  and  $\text{Co}_2\text{B}$ . (a)  $\text{Co}_2\text{B}$ , (b)  $\text{Co}_3\text{B}$ .

ことが明らかになっているが、これに本報の結果を合わせると



の共析反応温度は 1118°K (845°C) ということになる†。

本研究では測定温度範囲が狭かったため、これらの自由エネルギー - 温度曲線は実験誤差の範囲内で直線によって近似されているが、 $\text{Co}_3\text{B}$  は包晶反応によって  $\text{Co}_2\text{B}$  から生成されるので (Fig. 1 参照)、実際には包晶温度 (1398°K) で再び交わるような曲線となるはずである。

式 (5) および (6) で表わされる温度の関数としての標準生成自由エネルギーに Gibbs-Helmholtz の関係式を適用することによって求めた、 $\text{Co}_2\text{B}$  および  $\text{Co}_3\text{B}$  の標準生成エンタルピーおよびエントロピーはそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{\text{Co}_2\text{B}}^\circ &= -41322 \text{ cal/mol} \\ \Delta S_{\text{Co}_2\text{B}}^\circ &= -19.172 \text{ e.u.} \end{aligned} \right\} (970 \sim 1150^\circ\text{K}) \quad (7)$$

および

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{\text{Co}_3\text{B}}^\circ &= -25229 \text{ cal/mol} \\ \Delta S_{\text{Co}_3\text{B}}^\circ &= -4.775 \text{ e.u.} \end{aligned} \right\} (1090 \sim 1200^\circ\text{K}) \quad (8)$$

となる。

#### IV. 総 括

溶製後、異なった温度で均一化熱処理された Co-B 合金粉末 (約 20 at% B) を試料極とする酸素濃淡電池:

† 前報<sup>(4)</sup>における状態図作成にあたっては、金属組織学的に共析温度を決定することは困難であったので、共析温度としては本報の結果を採用してある。

$\langle \text{Pt} \rangle \text{O}_2 \text{ in air} | \text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO} | \text{Co-B alloy, B}_2\text{O}_3 \langle \text{Pt} \rangle$  による起電力測定を行ない次の結果を得た。

(1) 起電力の時間的変化および測定温度による変化を検討した結果、1118°K (845°C) 以上では  $\text{Co}_3\text{B}$  が、以下では  $\text{Co}_2\text{B}$  が安定相であることが確認された。これと前報<sup>(4)</sup>の結果を総合すると、 $\text{Co}_3\text{B} \rightleftharpoons \text{Co} + \text{Co}_2\text{B}$  の共析反応温度は 845°C となる。

(2) 起電力値から求めた  $\text{Co}_3\text{B}$  および  $\text{Co}_2\text{B}$  の熱力学的性質はそれぞれ次のとおりである。

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{\text{Co}_3\text{B}}^\circ &= -25229 + 4.775 T \pm 100 \text{ cal/mol} \\ \Delta H_{\text{Co}_3\text{B}}^\circ &= -25229 \text{ cal/mol} \\ \Delta S_{\text{Co}_3\text{B}}^\circ &= -4.775 \text{ e.u.} \end{aligned} \right\} \left( \begin{array}{l} 1090 \sim \\ 1200^\circ\text{K} \end{array} \right)$$

および

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{\text{Co}_2\text{B}}^\circ &= -41322 + 19.172 T \pm 100 \text{ cal/mol} \\ \Delta H_{\text{Co}_2\text{B}}^\circ &= -41322 \text{ cal/mol} \\ \Delta S_{\text{Co}_2\text{B}}^\circ &= -19.172 \text{ e.u.} \end{aligned} \right\} \left( \begin{array}{l} 970 \sim \\ 1150^\circ\text{K} \end{array} \right)$$

#### 文 献

- (1) 大森慎一郎, 橋本雍彦, 中村 定, 日高謙介, 小平良男: 粉体および粉末冶金, **18** (1971), 132.
- (2) 大森慎一郎, 橋本雍彦, 庄司啓一郎, 日高謙介, 小平良男: 粉体および粉末冶金, **18** (1972), 316.
- (3) 大森慎一郎, 橋本雍彦: 粉体および粉末冶金, **20** (1973), 80.
- (4) 大森慎一郎, 橋本雍彦: Trans. JIM に投稿中.
- (5) P. T. Kolomytsev: Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Section, **130-132** (1960), 121.