



Title	液体Ni, CuおよびNi-Cu合金中の酸素に関する熱力学的研究
Author(s)	家守, 伸正
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1801
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

液体Ni, CuおよびNi-Cu合金中の

酸素に関する熱力学的研究

昭和55年1月

家 守 伸 正

液体Ni, CuおよびNi-Cu合金中の
酸素に関する熱力学的研究

昭和55年1月

家 守 伸 正

目 次

序 論	1
1. 安定化ジルコニア固体電解質の物理的性質と起電力法の原理	3
1.1 緒 言	3
1.2 安定化ジルコニア固体電解質の物理的性質	3
1.3 起電力法の原理	6
1.4 液体金属および合金中の酸素の活量測定に起電力法を適用する場合の注意	8
文 献	11
2. NiO(s) および $\text{Cu}_2\text{O(s,l)}$ の標準生成自由エネルギーの測定	13
2.1 緒 言	13
2.2 実験原理	14
2.3 実験装置および実験方法	16
2.3.1 実 験 I	16
2.3.2 実 験 II	19
2.4 実験結果の処理法	20
2.5 実験結果	22
2.5.1 NiO(s) の標準生成自由エネルギー	23
2.5.2 $\text{Cu}_2\text{O(s,l)}$ の標準生成自由エネルギー	26
2.6 考 察	29
2.7 結 言	30
文 献	32
3. 液体 Ni-O 系の熱力学的性質	34
3.1 緒 言	34
3.2 実験原理	35

3.3	実験装置および実験方法	37
3.3.1	液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度測定	37
3.3.2	液体 Ni 中の酸素の活量測定	39
3.4	実験結果	42
3.4.1	液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度	42
3.4.2	液体 Ni 中の酸素の活量	44
3.5	考 察	50
3.6	結 言	57
	文 献	59
4.	液体 Cu-O 系の熱力学的性質	61
4.1	緒 言	61
4.2	実験原理	62
4.2.1	液体 Cu 中の酸素の無限希薄における活量係数の決定	62
4.2.2	液体 Cu 中の酸素の 1 次の自己相互作用係数の決定	63
4.3	実験装置および実験方法	64
4.4	実験結果	65
4.5	考 察	69
4.6	結 言	87
	文 献	89
5.	液体 Ni-Cu-O 系の熱力学的性質	91
5.1	緒 言	91
5.2	液体 Ni-Cu 合金中の酸素の活量測定	93
5.2.1	実験原理	93
5.2.2	実験装置および実験方法	95
5.2.3	実験結果	96
5.3	液体 Ni-Cu 合金中の酸素の飽和溶解度測定	102
5.3.1	実験装置および実験方法	102

5.3.2	実験結果	103
5.4	考 察	106
5.5	結 言	117
	文 献	119
6.	Ni-NiO-NiX ₂ O ₄ (X=Al, Ga) 系の酸素の熱力学的性質	121
6.1	緒 言	121
6.2	実験原理	122
6.3	実験装置および実験方法	123
6.3.1	Ni(s,l)+NiO(s)+NiX ₂ O ₄ (s)〔X=Al, Ga〕系の酸素ポテンシャル の測定	123
6.3.2	NiO(s)+NiX ₂ O ₄ (s)〔X=Al, Ga〕と平衡する液体Ni中の酸素の 溶解度測定	124
6.4	実験結果	124
6.4.1	Ni(s,l)+NiO(s)+NiX ₂ O ₄ (s)〔X=Al, Ga〕系の酸素ポテンシャル	124
6.4.2	NiO(s)+NiX ₂ O ₄ (s)〔X=Al, Ga〕と平衡する液体Ni中の酸素の溶解度	128
6.5	考 察	130
6.6	結 言	135
	文 献	136
7.	総 括	137
	投稿論文	140
	謝 辞	142

序

論

液体金属および合金中の酸素の熱力学的性質は、金属製錬および精錬の基礎資料として重要であるばかりでなく溶液論的見地からも興味をもたれているため、これまでに多くの液体金属および合金について実験的に検討されてきた。また準化学的モデルに基づいた理論もいくつか報告され、これらの妥当性が実測値と比較することにより検討されてきているが、このような試みが、測定が困難と思われる液体合金中の酸素の熱力学的性質を推定するためにも有意義であることは、言うまでもない。

しかしながらこれらの測定および理論は酸素の無限希薄における熱力学的性質に関するものであり、酸素原子間の相互作用の関与する高酸素濃度における酸素の熱力学的性質に関しては、液体金属中の酸素についての測定結果がわずかに発表されているにすぎず、液体2元合金中の酸素については現在までのところ全く報告されていない。しかもこれまでに発表された液体金属中の酸素の高濃度における熱力学的性質に関しても、酸素原子間の相互作用について論じることができるほど精度の高い測定は行なわれていない。

1950年代において液体Fe中の酸素がその飽和溶解度まではHenryの法則に従わないということが明らかにされて以来、起電力法などの実験精度の向上と相まって非鉄金属の中でも工業上重要な液体NiおよびCu中の酸素についてもHenryの法則からの偏倚が認められるようになった。しかしながらこれら液体金属およびその合金中の酸素に関しては、その相互作用の大きさおよび温度依存性についてはまだ明確でない。

そこで本研究では工業的に極めて重要で、CaOで安定化されたジルコニア固体電解質の使用条件に適する液体NiおよびCu中の酸素に着目し、まず $\text{Ni}(s, l) + \text{NiO}(s)$ の参照電極としての安定性を調べるとともに、 $\text{NiO}(s)$ および $\text{Cu}_2\text{O}(s, l)$ の標準生成自由エネルギーを決定し、次に $\text{Ni}(s, l) + \text{NiO}(s)$ を参照電極として用いたジルコニア固体電池起電力法により液体Ni, CuおよびNi-Cu合金中の酸素の活量を、酸素が無限希薄の状態から酸化物が共存する飽和溶解度までの広い酸素濃度範囲において測定し、酸素の無限希薄における活量係数と1次の自己相互作用を決定した。さらに液体Ni中の酸素の熱力学

的挙動に関しては、NiOを含んだ酸化物相 ($\text{NiO} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$, $\text{NiO} + \text{NiGa}_2\text{O}_4$) が液体 Ni と共存する場合としない場合について比較検討した。

1. 安定化ジルコニア固体電解質の物理的性質と起電力法の原理

1.1 緒 言

イオン性電気伝導を示す固体化合物、つまり固体電解質の存在は、輸率の測定¹⁾によりすでに19世紀末より知られていた。特に酸素イオン伝導が支配的な固体酸化物については、物理学的見地のみならず工業的重要性のため、非常に多くの人々の研究対象となってきた。

酸化物系固体電解質としては CaF_2 型構造を有する4価陽イオン酸化物である ZrO_2 、 HfO_2 、 CeO_2 、 ThO_2 等がある。これらの酸化物に2価または3価の陽イオン (Ca^{2+} 、 Y^{3+} 、 Sc^{3+} 等) 酸化物を固溶させることにより、固体電解質としての特性を向上させることができる。このような陽イオンの導入は CaF_2 型立方晶系構造を安定化するとともに、中性条件を満足するため酸素イオン空孔が形成され、この欠陥構造により酸素イオン伝導が生ずる。酸化物系固体電解質が高温冶金反応の研究に利用できることは、1957年に Kiukkola and Wagner²⁾ が $0.85 \text{ZrO}_2 + 0.15 \text{CaO}$ および $0.60 \text{ZrO}_2 + 0.40 \text{CaO}$ 固溶体を用いて、いくつかの金属酸化物の標準生成自由エネルギーを測定することにより実証した。

本章では安定化ジルコニア固体電解質の物理的性質と起電力法の原理、さらに起電力法を液体金属・合金-酸素系へ適用する場合の注意について述べる。

1.2 安定化ジルコニア固体電解質の物理的性質

Fig. 1-1 に ZrO_2 の温度-圧力状態図^{3)~8)}を示す。純粋な ZrO_2 は高温においても熱伝導度が他の材料に比較して極めて小さく、また化学的にも安定で融点が約 2953K と高いため、すぐれた耐火物としての用途をもっている。しかし 1423 K 付近に約 9% の体積変化を伴う単斜晶系から正方晶系への結晶転移点が存在する。また CaF_2 型構造が安定であるためには、陰イオン半径に対する陽イオン半径の比が 0.732 以上でなければならないが、 ZrO_2 の場合には 0.724 でしかない。そこで2価または3価の酸化物(たとえば、 CaO 、 MgO 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3) を 8~16 mole per cent 固溶させることにより、安定化ジルコニアが得られる。この安定化ジルコニアは固溶する酸化物が2価または3価であるかに応じてそれぞれ、 $\text{Zr}_{1-x} \text{M}_x^{2+} \text{O}_{2-x}$ あるいは $\text{Zr}_{1-2x} \text{M}_{2x}^{3+} \text{O}_{2-x}$ と表わすことがで

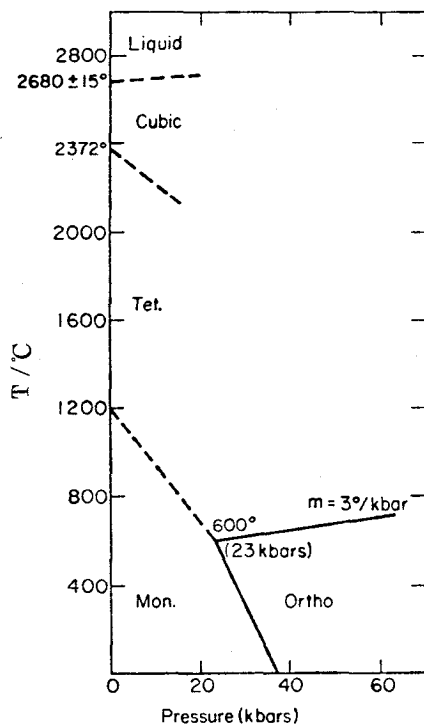


Fig.1-1 ZrO_2 phase diagram (39).

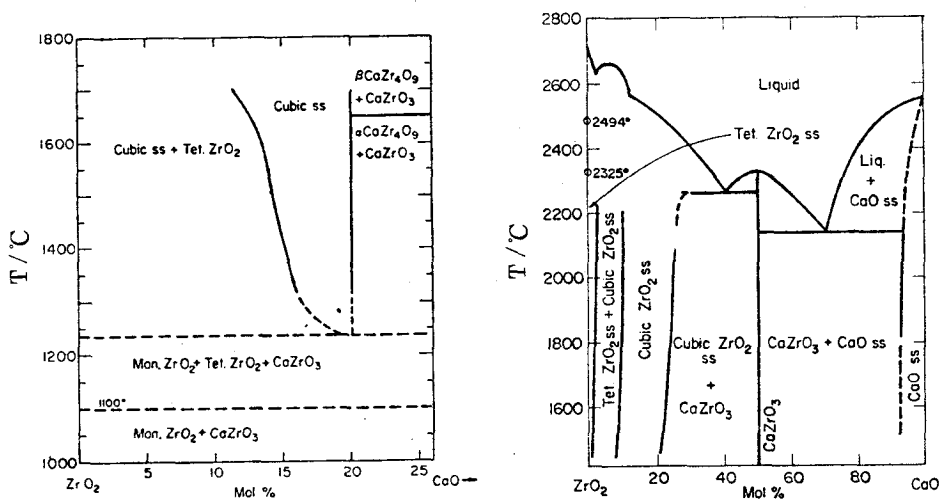


Fig.1-2 Phase diagram of the system ZrO_2 - CaO (39).

きる。

Fig. 1-2 に $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 系状態図^{9) 10)}を示す。 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 系における立方晶系構造は約12~20 mole per cent CaO の組成領域に存在する。これ以上の CaO 濃度では CaZrO_3 と共存し、これ以下の CaO 濃度では温度により単斜晶系または正方晶系構造の ZrO_2 と共存する。立方晶系構造が安定に存在することができる温度範囲はまだ正確に分っていない。

ZrO_2 に CaO を固溶させた場合、この固溶体は先に示したように $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ と表わされ、 Zr^{4+} と Ca^{2+} の原子価の違いにより酸素イオン空孔が固溶体中に形成されるこの反応は次のように表わすことができる。



ただし $\text{Ca}_{\text{Zr}}^{2-}$: Zr^{4+} 位置の Ca^{2+} (−2 価)

V_O^{2+} : O^{2-} 位置の空孔 (+2 価)

この式より、酸素イオン空孔 (V_O^{2+}) の濃度は ZrO_2 に固溶させる CaO 濃度によって決定されることが分る。実際に式 (1-1) で表わされる反応が安定化ジルコニア固溶体中で生じていることは、格子定数および密度測定^{11) 12)}、X線による研究¹³⁾ あるいは拡散係数の測定^{14) 15)} などによって実証されている。Fig. 1-3 に CaF_2 型構造を示す。

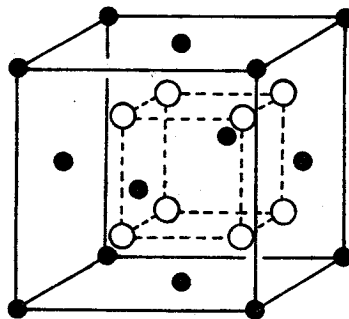
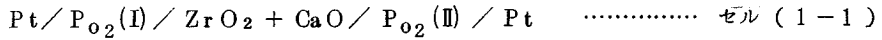


Fig.1-3 Crystal structure of CaF_2 type.
● Ca; ○ F.

1.3 起電力法の原理

Wagner¹⁶⁾によると、次のような酸素濃淡電池の起電力 E は式 (1-2) によって表わされる。



$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{\text{O}_2}(\text{I})}^{\mu_{\text{O}_2}(\text{II})} t_{\text{ion}} d\mu_{\text{O}_2} \quad \dots\dots\dots (1-2)$$

μ_{O_2} : 酸素の化学ポテンシャル

t_{ion} : 酸素イオン輸率

いま理想的な固体電解質 ($t_{\text{ion}} = 1$) を考え、 μ_{O_2} と P_{O_2} との間に次の関係式が成立することに注意すると

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + RT \ln \text{P}_{\text{O}_2} \quad \dots\dots\dots (1-3)$$

$\mu_{\text{O}_2}^{\circ}$: 標準圧力における純粋な酸素ガスの化学ポテンシャル

R : 気体定数

T : 絶対温度

式 (1-2) は式 (1-4) のように書ける。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{\text{P}_{\text{O}_2}(\text{II})}{\text{P}_{\text{O}_2}(\text{I})} \quad \dots\dots\dots (1-4)$$

式 (1-4) は一方の電極の酸素分圧が既知であれば、セル (1-1) の起電力を測定することにより他方の電極の酸素分圧を求めることができることを示しており、起電力法を用いる場合の最も重要な式である。この原理を用いることにより、工業的には液体金属あるいは各種ガス相中の酸素分圧を測定することができるばかりでなく、高温冶金反応に関連した基礎的研究にも応用することが可能である。しかし酸素イオン輸率が1未満の場合は、式 (1-4) は成立しない。そこで次に酸素イオン輸率について述べることにする。

各荷電粒子の移動が互いに独立であると仮定すると、安定化ジルコニア固体電解質の全電気伝導度 σ_T は陽イオン (Zr^{4+} , Ca^{2+})、陰イオン (O^{2-})、電子 (e^-)、および正孔 (h^+) による部分電気伝導度 σ_c , $\sigma_{\text{O}^{2-}}$, σ_{e^-} , σ_{h^+} の和として次のように表わすことができる。

$$\sigma_T = \sigma_c + \sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e^-} + \sigma_{h^+} \quad \dots\dots\dots (1-5)$$

ここで σ_c は $\sigma_{Zr^{4+}}$ と $\sigma_{Ca^{2+}}$ の和として与えられるが、これらの和 (σ_c) は酸素イオン伝導度 $\sigma_{O^{2-}}$ に比較して十分小さいことが報告されている^{17) 18)}。

酸素イオン空孔濃度は前に述べたように CaO 濃度によって一定に保たれているため、酸素分圧には依存しない。しかし電子および正孔の濃度は欠陥構造に依存し、酸素分圧によっても変化する。電子および正孔はそれぞれ次の反応式に従って生成される。

(i) 低酸素分圧側 (電子の生成)



(ii) 高酸素分圧側 (正孔の生成)



熱力学的平衡状態においては、式 (1-6)、(1-7) に対してそれぞれ式 (1-8)、(1-9) が成立する。

$$\frac{1}{2} \mu_{O_2} + \mu_{V_O^{2+}} + 2 \mu_{e^-} = 0 \quad \dots\dots\dots (1-8)$$

$$\frac{1}{2} \mu_{O_2} + \mu_{V_O^{2+}} = 2 \mu_{h^+} \quad \dots\dots\dots (1-9)$$

ここで電子および正孔の挙動が理想的であると仮定すると、

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln [i] ; \quad i = e^-, h^+ \quad \dots\dots\dots (1-10)$$

と書き表わすことができる。したがって式 (1-3)、(1-10) を式 (1-8) および式 (1-9) に代入すると、電子および正孔の濃度 ($[e^-]$, $[h^+]$) が得られる。

$$[e^-] = K_1 P_{O_2}^{-1/4} \quad \dots\dots\dots (1-11)$$

$$[h^+] = K_2 P_{O_2}^{1/4} \quad \dots\dots\dots (1-12)$$

また荷電粒子 i の電気伝導度 σ_i は次のように書ける。

$$\sigma_i = |Z_i| F u_i [i] \quad \dots\dots\dots (1-13)$$

ここで Z_i : 原子価、 F : ファラデー定数、 u_i : 移動度、 $[i]$: 濃度 を表わす。よって σ_T は最終的に式 (1-14) のように表わすことができる。

$$\sigma_T = \sigma_{O^{2-}} + K_3 P_{O_2}^{-1/4} + K_4 P_{O_2}^{1/4} \quad \dots\dots\dots (1-14)$$

$\log \sigma_T$ と $\log P_{O_2}$ との関係については、Patterson ら¹⁹⁾ による直流分極法を用いた

0.85 ZrO₂ + 0.15 CaO に関する報告がある。

酸素イオン輸率 t_{ion} は全電気伝導度 σ_T に対する酸素イオン伝導度 $\sigma_{O^{2-}}$ の比として定義され、 $t_{ion} \geq 0.99$ を満足する酸素分圧および温度が式 (1-4) を用いることのできる「電解質領域」として一般に認められている。固体電解質のイオン輸率に関する研究^{13) 19) ~29)} は多くあり、これらは Worrell and Hladik³⁰⁾、Patterson³¹⁾、Steele and Dudley³²⁾ によって電解質領域としてまとめられている。Fig. 1-4 にいくつかの固体電解質に関する電解質領域を示す。

1.4 液体金属および合金中の酸素の活量測定に起電力法を適用する場合の注意

液体金属・合金-酸素系へ起電力法を適用する場合、特に低酸素活量および高温領域においては、次に示す原因から誤差が入ってくるので注意しなければならない。

(a) 使用される固体電解質の電子伝導度

(b) 電子伝導度に起因した固体電解質内での酸素イオンの移動

これらの問題点を本研究に基づいて以下に説明する。

どのような液体金属-酸素系においても、酸素濃度が極端に低くなると酸素活量が $t_{ion} \geq 0.99$ を満足する電解質領域からはずれてくるため、測定される起電力と (a)、(b) との関係を把握しておかねばならない。いま平均電子輸率を $\bar{t}_{e-}$ で表わすことにし、固体電解質-電極界面での物質移動が十分速ければ、電解質領域外において測定される起電力 E_m は両電極の酸素分圧 $P_{O_2}(I)$ 、 $P_{O_2}(II)$ を用いて次のように表わすことができる。

$$E_m = (1 - \bar{t}_{e-}) \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(II)}{P_{O_2}(I)} \quad \dots\dots\dots (1-15)$$

式 (1-15) から明らかなように、 E_m は式 (1-4) によって与えられる理論値よりもその絶対

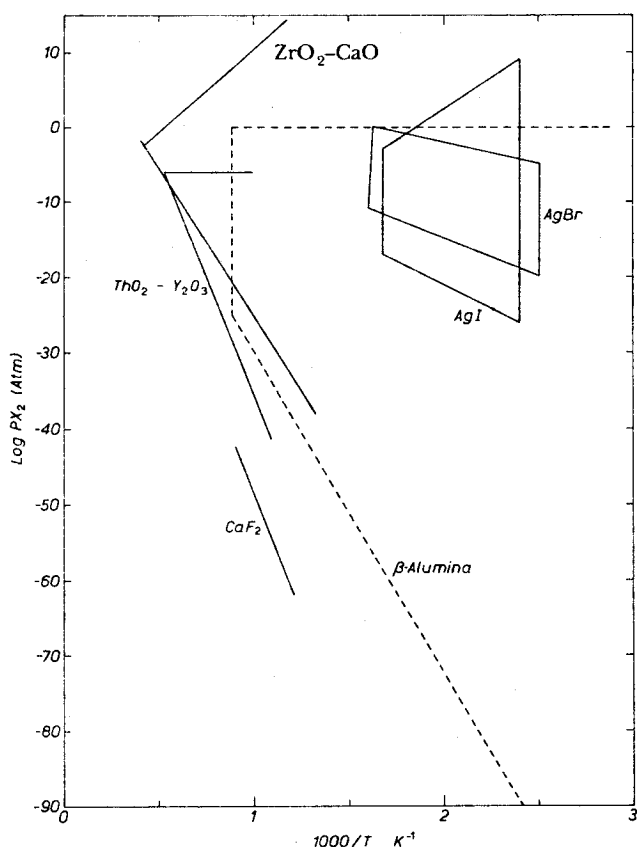


Fig.1-4 Electrolytic domains for several common solid electrolytes⁽⁴⁰⁾.

値が小さくなり、測定される系の酸素分圧の評価を誤ることになる。

また電子伝導度と酸素イオンの移動とは互いに密接に関係しているため、固体電解質-電極界面での物質移動が遅ければ分極現象が現われて、式(1-15)で与えられる起電力 E_m よりもさらに絶対値の小さい起電力値が測定されることになる。Janke and Richter³³⁾によると、厚さ 1cm 、面積 1cm^2 の電解質に対する“Specific oxygen permeability” π^* は次のように表わされる。

$$\pi^* = \frac{\sigma_{O_2} - RT}{16 F^2} \int \frac{P_{O_2}(II)}{P_{O_2}(I)} (1 - t_{ion}) d \ln P_{O_2} \quad \dots\dots\dots (1-16)$$

この式より次のことが分る。

- (i) t_{ion} が 1 より小さい程 π^* は大きい。

(ii) P_{O_2} (I) と P_{O_2} (II) の差が大きい程 π^* は大きい。

(iii) σ_{O_2-} が大きい程 π^* は大きい。

したがって電解質領域外の実験条件下で π^* を小さくするためには、参照電極の酸素分圧と測定電極の酸素分圧の差を小さくし、 σ_{O_2-} が小さい電解質を使用することが望ましい。また (i)、(iii) より低酸素活量の測定には、 $ZrO_2 (+CaO)$ よりも $ThO_2 (+Y_2O_3)$ の方が優れていることが分る³⁴⁾。

しかしながら、固体電解質-電極界面での物質移動が十分速ければ、測定される起電力に及ぼす π^* の影響は実質上無視できる。つまり液体金属あるいは合金中で固体電解質を振動させながら起電力測定を行なうことにより、(b) の影響を除去することができるわけである^{29), 35)~37)}。

式 (1-15)、(1-16) から明らかなように、(a) および (b) の影響は使用する固体電解質の電解質領域内に実験条件 (酸素分圧、温度) が入っていれば、実験精度的にはほとんど問題ない。いま一定温度において酸素イオン伝導度と電子伝導度とが等しくなるときの酸素分圧を $P_{O_2}^*$ で表わすことにすれば、その温度における $t_{ion} \geq 0.99$ を満足する酸素分圧の下限は次式で与えられる。

$$\log \frac{P_{O_2}}{P^0} \geq \log \frac{P_{O_2}^*}{P^0} + 4 \log 99 \quad \dots\dots\dots (1-17)$$

本研究に使用された固体電解質に対する $P_{O_2}^*$ は、Iwase and Mori³⁸⁾ によって次のように決定されている。

$$\log \frac{P_{O_2}^*}{P^0} = \frac{-70500}{(T/K)} + 24.12 ; (1673 \sim 1823K) \quad \dots\dots\dots (1-18)$$

本研究の実験条件が電解質領域内に入っていることは、式 (1-17)、(1-18) より確認されている。

REFERENCES

- 1) For example; E.Warburg: Wiedemann. Ann. Physik, 21(1884), 622.
E.Warburg and F.Tegetmeier: Wiedemann. Ann. Physik, 35(1888),
455. F.Haber and A.Tolloczko: Z. Anorg. Chem., 41(1904), 407.
- 2) K.Kiukkola and C.Wagner: J. Electrochem. Soc., 104(1957), 379.
- 3) D.K.Smith and C.F.Cline: J. Amer. Ceram. Soc., 45(1962), 249.
- 4) D.Viechnicki and V.S.Stubican: J. Amer. Ceram. Soc., 48(1965),
292.
- 5) E.D.Whitney: J. Electrochem. Soc., 112(1965), 91.
- 6) G.L.Kulcinski: J. Amer. Ceram. Soc., 51(1968), 582.
- 7) G.Bocquillon and C.Susse: Rev. Int. Hautes Temp. Refract.,
6(1969), 263.
- 8) R.E.Latta, E.C.Duderstadt, and R.E.Fryxell: J. Nucl. Mater.,
35(1970), 345.
- 9) R.C.Garvie: J. Amer. Ceram. Soc., 51(1968), 556.
- 10) T.Noguchi, M.Mizuno, and W.M.Conn: Sol. Energy, 11(1967), 151.
- 11) F.Hund: Z. Phys. Chem., 199(1952), 142.
- 12) A.Hoffmann and W.A.Fischer: Z. Phys. Chem., 17(1958), 30.
- 13) H.Schmalzried: Z. Electrochem., 66(1962), 572.
- 14) W.D.Kingery, J.Pappis, M.E.Doty, and D.C.Hill: J. Amer.
Ceram. Soc., 42(1959), 393.
- 15) L.A.Simpson and R.E.Carter: J. Amer. Ceram. Soc., 49(1966),
139.
- 16) C.Wagner: Z. Phys. Chem., B21(1933), 25.
- 17) B.C.H.Steele: "Electromotive Force Measurements in High-
temperature Systems", 3, London, (1968).
- 18) W.H.Rhodes and R.E.Carter: J. Amer. Ceram. Soc., 49(1966),
244.
- 19) J.E.Patterson, E.C.Bogren, and R.A.Rapp: J. Electrochem.
Soc., 114(1967), 752.
- 20) B.C.H.Steele and C.B.Alcock: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965),
1359.

- 21) R.Baker and J.M.West: J. Iron Steel Inst.,204(1966),212.
- 22) W.A.Fischer et al.: Arch. Eisenhüttw.,36(1965),643.;
37(1966),43.; 39(1968),89.
- 23) A.W.Smith, F.W.Meszaros, and C.D.Amata: J. Amer. Ceram. Soc.,
49(1966),240.
- 24) A.A.Vetcher and D.V.Vetcher: Zh. Fiz. Khim.,41(1967),1288.
- 25) R.J.Fruehan, L.J.Martonik, and E.T.Turkdogan: Trans. Met.
Soc. AIME,245(1969),1501.
- 26) J.W.Patterson: J. Electrochem. Soc.,118(1971),1033.
- 27) S.Komatsu, M.Yonehara, and Z.Kozuka: J. Japan Inst. Met.,
36(1972),674.
- 28) T.A.Ramanarayanan and W.L.Worrell: Can. Met. Quart.,
13(1974),325.
- 29) W.Pluschkell: Arch. Eisenhüttw.,46(1975),11.
- 30) W.L.Worrell and J.Hladik: "Physics of Electrolytes",vol 2,
747,Academic Press,New York,(1972).
- 31) J.W.Patterson: "Electrical Conductivity in Ceramics and
Glass",part B,453,Dekker,New York,(1974).
- 32) B.C.H.Steele and G.J.Dudley: Solid State Chem.,10(1975),181.
- 33) D.Janke and H.Richter: Arch. Eisenhüttw.,50(1979),93.
- 34) T.H.Etcell and S.N.Flengas: Chem. Rev.,70(1970),339.
- 35) D.Janke: Arch. Eisenhüttw.,49(1978),217.
- 36) W.A.Fischer and D.Janke: Arch. Eisenhüttw., 41(1970),1027.
- 37) R.E.Odle and R.A.Rapp: Met. Trans. B,8B(1977),581.
- 38) M.Iwase and T.Mori: Met. Trans. B.,9B(1978),653.
- 39) E.M.Levin and M.K.Reser: "Phase Diagrams for Ceramists,
1975 Supplement",76.; 105.; 106.
- 40) B.C.H.Steele and R.W.Shaw: "Solid Electrolytes,General
Principles,Characterization,Materials,Applications",483,
Academic Press,New York,(1978).

2. $\text{NiO}(\text{s})$ および $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}, \text{l})$ の標準生成自由エネルギーの測定

2.1 緒 言

高温における金属酸化物の標準生成自由エネルギーは、各種金属の製錬過程において起こる反応の方向を予測したりあるいは制御するうえでの基礎資料として不可欠である。また固体および液体合金の活量測定に起電力法を用いる場合¹⁾あるいは液体金属中の酸素に関する熱力学的データを処理する場合²⁾などにも用いられ、それらの結果に大きな影響を及ぼすためその値は非常に重要である。

1957年に Kiukkola and Wagner³⁾は、金属酸化物の標準生成自由エネルギーの測定に固体電解質を用いた起電力法が適用できることを示した。これ以前においては、金属酸化物の標準生成自由エネルギーは熱天秤を用いたガス平衡法によって測定されたり、あるいは熱量計によって測定された生成熱および比熱の値から計算され、これらの値は Coughlin⁴⁾、Elliott and Gleiser⁵⁾、Kubaschewski and Alcock⁶⁾によってまとめられている。しかしこれらに集録された値が有する誤差は、一般に起電力法による誤差よりもかなり大きいようである。そこで本研究では、高温における測定例が非常に少ない $\text{NiO}(\text{s})$ および $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}, \text{l})$ の標準生成自由エネルギーを、 CaO で安定化されたジルコニアを固体電解質として用いた起電力法により測定することにした。

$\text{NiO}(\text{s})$ の標準生成自由エネルギーについては、973 K から 1473 K までの比較的低い温度範囲においては Kiukkola and Wagner³⁾、Steele⁷⁾、Charette and Flengas⁸⁾、Moriyama ら⁹⁾、Fischer and Pateisky¹⁰⁾、Oishi ら¹⁾、Moser ら¹¹⁾、Iwase ら¹²⁾による起電力法を用いた測定例が多数ある。しかしながら 1473 K から 1726 K (Ni の融点)における報告¹⁾¹⁰⁾¹²⁾はわずかであり、1726 K 以上の温度における $\text{NiO}(\text{s})$ の標準生成自由エネルギーの起電力法による測定は現在のところまだ行なわれていない。

$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}, \text{l})$ の標準生成自由エネルギーについては、1173 K から 1356 K (Cu の融点)までの温度範囲では Kiukkola and Wagner³⁾、Steele⁷⁾、Charette and Flengas⁸⁾、Moriyama ら⁹⁾、Fischer and Pateisky¹⁰⁾、Jacob and Jeffes¹³⁾、Moser ら¹¹⁾が起電力法による測定結果を報告しており、1356 K から 1517 K (Cu_2O の融点)においてもいくつかの測定例^{13)~16)}がある。しかし 1517 K 以上の温度では、起電力法による報告としては Osterwald¹⁴⁾ および

Sadat-Darbandi¹⁶⁾ のデータしかない。また 1173 K から 1573 K までの 比較的広い温度範囲にわたる系統的な研究は皆無である。

本研究の測定温度範囲内には、金属および金属酸化物の融点のうち少なくとも 1 つを含むようにし、起電力値の安定性ばかりでなく本研究によって求められた金属-金属酸化物擬 2 元系の共晶あるいは偏晶温度を状態図に示された値と比較することにより、得られたデータの妥当性を確認することにした。さらに $\text{Ni(s, l)} + \text{NiO(s)}$ の参照電極としての安定性についても検討した。

2.2 実験原理

酸化物系固体電解質 ($\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$) の酸素イオン輸率が 1 と近似できるような条件下で、空気を参照電極とした次のような酸素濃度電池を構成する。



ここで M は金属 (Ni, Cu) を、 M_xO_y は M と共存する金属酸化物 (NiO , Cu_2O) を表わす。セル (2-1) を用いて測定された起電力は、式 (2-1) により測定電極 ($\text{M} + \text{M}_x\text{O}_y$) が示す平衡酸素分圧と関係づけられる。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P^a(\text{O}_2)}{P^e(\text{O}_2)} \quad \cdots \cdots \cdots (2-1)$$

ただし E : セル (2-1) の起電力 (mV)

$P^e(\text{O}_2)$: $\text{M} + \text{M}_x\text{O}_y$ が示す平衡酸素分圧 (P_a)

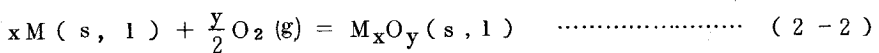
$P^a(\text{O}_2)$: 空気中の酸素分圧 ($0.2095 \times 101325 \text{ Pa}$)

R : 気体定数 ($8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : 絶対温度 (K)

F : フラデー定数 ($96.485 \text{ J mV}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

金属酸化物 M_xO_y の標準生成自由エネルギー $\Delta_f G^\circ(\text{M}_x\text{O}_y)$ は、化学反応式 (2-2) に従い式 (2-3) のように表わされる。



$$\Delta_f G^\circ (M_x O_y) = -RT \ln \frac{a(M_x O_y)}{\{a(M)\}^x \{P^e(O_2)/P^\circ\}^{y/2}} \quad \cdots \cdots (2-3)$$

ここで $a(M)$ および $a(M_x O_y)$ は擬2元系 $M-M_x O_y$ において互いに平衡している M および $M_x O_y$ の活量を表わし、 P° は標準圧力 (101325 Pa) を表わす。

$M + M_x O_y$ が示す平衡酸素分圧 $P^e(O_2)$ より $M_x O_y$ の標準生成自由エネルギー $\Delta_f G^\circ(M_x O_y)$ を決定するためには、式 (2-3) の右辺を次に示すように2つの項に分けて考えると便利である。

$$\Delta_f G^\circ (M_x O_y) = \Delta G (M_x O_y) + \Delta \epsilon (M_x O_y) \quad \cdots \cdots (2-4)$$

$$\Delta G (M_x O_y) = \frac{y}{2} RT \ln \frac{P^e(O_2)}{P^\circ} \quad \cdots \cdots (2-5)$$

$$\Delta \epsilon (M_x O_y) = RT \ln \frac{\{a(M)\}^x}{a(M_x O_y)} \quad \cdots \cdots (2-6)$$

M および $M_x O_y$ がともに固体の場合は、 M と $M_x O_y$ の相互溶解度が無視できる。それゆえ、 $a(M) = a(M_x O_y) = 1$ とみなすことができ、式 (2-6) より $\Delta \epsilon (M_x O_y) = 0$ となるため、

$\Delta_f G^\circ(M_x O_y) = \Delta G(M_x O_y)$ となる。つまり $M + M_x O_y$ が示す平衡酸素分圧、すなわちセル (2-1) の起電力を測定することにより、 $M_x O_y$ の標準生成自由エネルギーを決定することができる。しかしながら M および $M_x O_y$ のうち少なくとも一方が液体の場合は、 M と $M_x O_y$ の相互溶解度が無視できなくなり、式 (2-6) に従って $\Delta \epsilon (M_x O_y)$ の値が測定誤差よりも大きい値となる。

したがってセル (2-1) の起電力測定から求まる $\Delta G(M_x O_y)$ と決定すべき $\Delta_f G^\circ(M_x O_y)$ との差が大きくなるため、精度良く $\Delta_f G^\circ(M_x O_y)$ を決定するためには、 $\Delta \epsilon (M_x O_y)$ を評価しなければならない。しかし $\Delta \epsilon (M_x O_y)$ を評価するには、液体金属 M 中の酸素の活量と濃度との関係が擬2元系 $M-M_x O_y$ の全域にわたって既知でなければならない。それゆえ Ni および Cu の融点以上における $\Delta \epsilon(NiO)$ 、 $\Delta \epsilon(Cu_2 O)$ に関しては、それぞれ第3章および第4章において評価することにした。

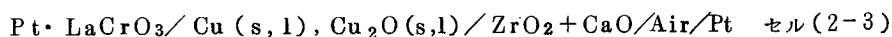
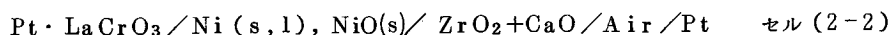
$\Delta \epsilon (M_x O_y)$ を無視しセル (2-1) の起電力測定のみから決定した $\Delta G(M_x O_y)$ は、標準圧力 $P^\circ (= 101325 \text{ Pa})$ における純粋な酸素ガスに対する $M + M_x O_y$ 系の酸素ポテンシャル $\Delta \mu [O_2, M(s, 1) + M_x O_y(s, 1)]$ と次のような関係にある。

$$\Delta G(M_xO_y) = \frac{y}{2} \Delta \mu [O_2, M(s, 1) + M_xO_y(s, 1)] \quad \cdots \cdots (2-7)$$

2.3 実験装置および実験方法

2.3.1 実験 I

本研究において $NiO(s)$ および $Cu_2O(s, l)$ の標準生成自由エネルギーを決定するために用いたセルは、次のように表わすことができる。



セル (2-2), (2-3) の概略図を Fig. 2-1 に示す。ジルコニア固体電解質としては 11 mole per cent の CaO で安定化された丸底一端閉管 ($0.89ZrO_2 + 0.11CaO$, 外径 8 mm, 内径 5 mm, 長さ 300 mm, 日本化学陶業製) を使用した。この管底に金属および金属酸化物の粉末を 1 : 1 の重量比で混ぜ合わせた 2 相混合物 ($M + M_xO_y$) を約 1.5 g 充填した。本研究に使用した金属および金属酸化物試料の純度を、Table 2-1 に示す。

1 回の実験で金属あるいは金属酸化物の融点以下および融点以上の温度における測定を連続的に行なうことができるようにするため、測定電極側の白金リード線の先端にはペロブスカイト型ランタン-クロム複合酸化物 ($LaCrO_3$, 直径 2 mm, 長さ 12 mm, 日本化学陶業製) を接合した。白金線と $LaCrO_3$ との間に生ずる熱起電力は、接合部分が完全に均熱帯の中に入っているため、無視できる。接合方法を次に述べる。 $LaCrO_3$ の一方の先端を鋭くとがらせた後、他端の表面にらせん状の溝を彫り、この溝にそって白金線をきつく巻きつける。さらに白金線を巻きつけた部分全面にわたって白金ペーストを塗り、自然乾燥の後空気中において約 1873 K で 5 分間焼いて完全なものとした。

$LaCrO_3$ の電気伝導度は電極材料として使用可能であり、またその熱膨張係数は安定化ジルコニアのそれと極めて良く似ており、さらに 1573 K までの温度では安定化ジルコニアと反応しないという研究結果が Hayami and Yabuki¹⁷⁾ によって報告されている。

このようにして作成したリード線全体をアルミナ保護管 (外径 5 mm, 内径 3 mm, 長さ 350 mm) の

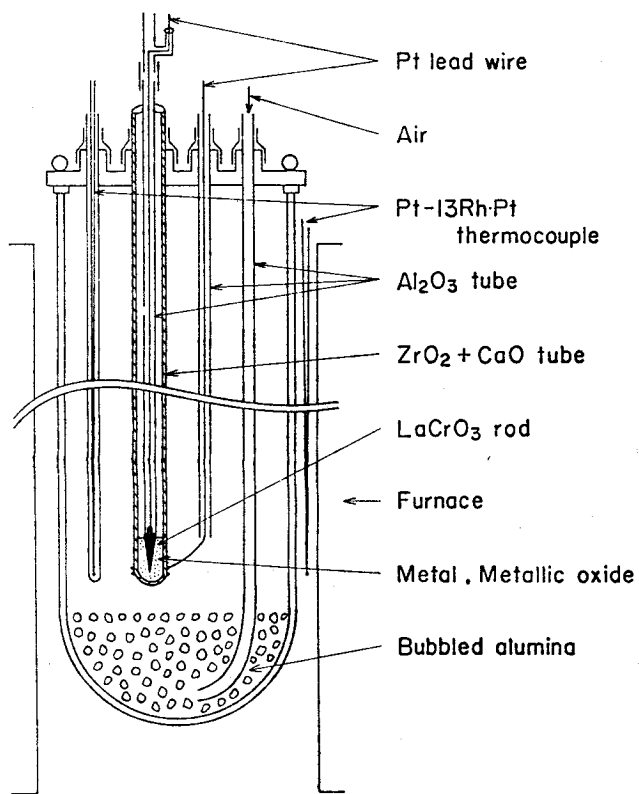


Fig.2-1 Schematic diagram of cells (2-2) and (2-3) in the reaction tube.

Table 2-1 Purity of materials used in this work.

Material	Purity
Ni	99.9 mass per cent
NiO	the most pure reagent grade
Cu	99.9 mass per cent
Cu ₂ O	reagent grade

中に入れ、 LaCrO_3 の鋭くとがられた先端約 7 mm をアルミナ保護管の一端より露出させた。アルミナ保護管と LaCrO_3 とは高温用アルミナセメントまたは高温用シリコニアセメントによって接着した。このアルミナ保護管と安定化シリコニア管との関係は、Fig. 2-1 に示されたようになっている。安定化シリコニア管内を真空に引く必要があるため、リード線を入れたアルミナ保護管の中央部には穴が 1 つ開けてある。

参照電極として用いた空気は、エアーポンプによりアルミナ管を通して 1 分間に約 300 cm^3 の流量で反応管内に送った。この送り込む空気を加熱するため、アルミナ管の先端は反応管内の底に詰められた発泡アルミナの中に挿入されている。参照電極側のリード線には白金線を用い、安定化シリコニア管との電気的接触を良くするため、安定化シリコニア管に白金線を巻きその上から白金ペーストを塗った。

実験操作を以下に示す。安定化シリコニア管内の測定試料および熱電対用アルミナ保護管の先端が均熱帯 ($\pm 1\text{ K}$ 以内、約 2 cm) の中に完全に入るように、これらの管を水冷した黄銅製キャブに取り付けた。測定電極側リード線を入れたアルミナ保護管を通して安定化シリコニア管内をロータリーポンプを用いて 10^{-1} Pa 程度の真空にした後、シリカゲル、モレキュラーシーブス、活性アルミナ中を通して 1173 K から 1223 K に加熱したスポンジチタン、そして最後に五酸化リン中を通してことによって精製したアルゴンガスを流入した。この排気と流入を数回繰り返し、安定化シリコニア管内をアルゴンガス雰囲気とした後昇温した。加熱は複ら管 SiC 抵抗発熱体を用いて行ない、温度調節には Pt-Pt · 13 Rh 熱電対と精密自動温度調節器または比例発振式温度調節計を用い、 $\pm 1.5\text{ K}$ 以内の誤差で一定温度に保持した。SiC 抵抗発熱体が複ら管であるため反応管をあえてシールドしなかったが、測定される起電力が実際に電場の影響を受けていないことを、実験中に炉の電源スイッチを開閉することにより確認した。セルの温度は Cu と Ni の融点で補正した Pt-Pt · 13 Rh 熱電対を用いて測定し、起電力測定にはデジタル電圧計を用いた。起電力測定は一方向への熱履歴を与えないようにするため、昇温と降温を交互に繰り返して行なった。

2.3.2 実験 II

これまでに述べた測定方法は起電力を測定するまでの手順が非常に簡単ではあるが、使用する安定化ジルコニア管の内径が5 mmと小さいため、管底に充填することのできる2相混合物 ($M + M_xO_y$) の量が約1.5 gと少ない。そのため前述の高温用アルミナセメントあるいは高温用ジルコニアセメントおよび $LaCrO_3$ から不純物が混入するようであれば、測定される起電力がその影響を受けやすいと考えられる。そこでこの点を検討するために Fig. 2-2 に示すセルを用いた実験を行った。

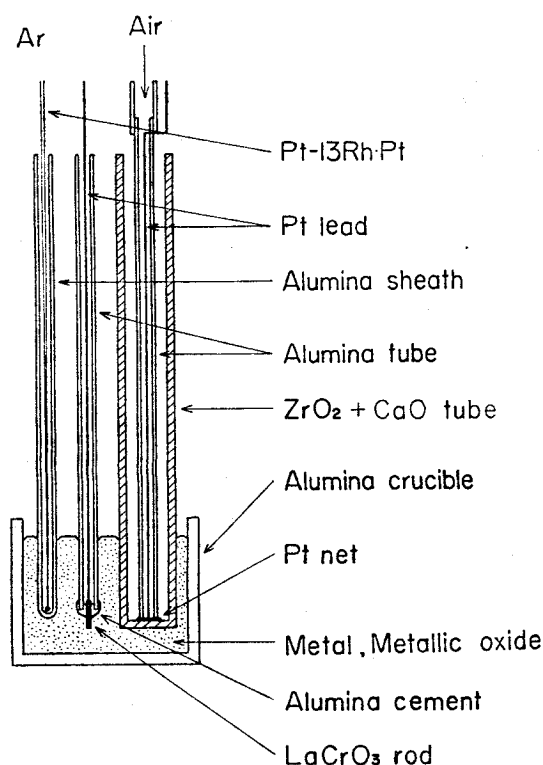


Fig.2-2 Schematic diagram of cell (2-2).

安定化ジルコニア平底一端閉管（外径16 mm，内径12 mm，長さ500 mm）の内側を空気・白金電極とし、このジルコニア管を高純度アルミナツボに入れた約150 gの粉末状2相混合物 ($M + M_xO_y$) の中へ挿入した。ジルコニア管と参照電極側のリード線である白金線との接触を良くするため、白金線の先端に白金ネットを溶接し上からアルミナ保護管で押しつけた。空気の流量は約

$300\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ とした。測定電極側のリード線には、白金線の先端に LaCrO_3 を接合して用いた。

2相混合物 ($\text{M} + \text{M}_x\text{O}_y$) を入れた高純度アルミナルツボが均熱帯 ($\pm 1\text{ K}$ 以内, 3 cm) の中に入っているため、この中に挿入している白金線と LaCrO_3 との間の熱起電力は無視できる。

Fig. 2-2 に示したセルをアルミナ質の反応管 (一端閉管, 内径 42 mm , 長さ 420 mm) の中に入れ、図に示した 3 本の管を水冷した黄銅製キャップから外に取り出した後、黄銅製キャップと反応管の上端との間に入れたゴムパッキングを用いて反応管内を真空に保てるようにした。測定用粉末試料の量が約 150 g と多いのでこの粉末試料に吸着している水分を完全に取り除くため、反応管内をロータリーポンプを用いて真空に引き、約 773 K で 5 時間保持した。以後の操作は、実験 I と全く同じである。

2.4 実験結果の処理法

一般に物理化学実験においては、単一の確率変数についてのデータのみが得られる実験、すなわち着目している現象に対する観測値がただ 1 種類の測定値だけからなるような実験は比較的少なく、その観測値が 2 個、3 個、ないしはそれ以上の測定値を 1 組として得られる実験が非常に多い。そこで得られたデータを、対象とした現象に関する理論式あるいは経験式に基づいて処理するためには、単一の確率変数の場合における「平均」という操作に対応した何らかの客観的な処理方法が必要である。

この処理方法としては線型計画法あるいは最少 2 乗法などが、一般に良く知られている。本研究の目的に合った線型計画法はシンプレックス法と言われるもので、これは最小 2 乗法に比較して計算が煩雑であり、電子計算機を用いるにあたっても不利であるという報告¹⁸⁾ もなされている。そこで本研究では、実験結果の処理にはすべて最小 2 乗法を用いた。

本研究において使用された最小 2 乗法および得られた誤差の意味を以下に示す。

従属変数 y の独立変数 x_i ($i = 1, 2, \dots, P$) に対する一変量重回帰モデルは、一般に次の形で表わされる。

$$y_{\alpha} = \beta_0 + \beta_1 x_{1\alpha} + \beta_2 x_{2\alpha} + \dots + \beta_P x_{P\alpha} + \epsilon_{\alpha}; \quad (\alpha = 1, 2, \dots, n \geq P+1)$$

..... (2-8)

β_0 : 切片

β_i ($i=1, 2, \dots, P$) : y の x_i に対する偏回帰係数

ε_α : 誤差

n : データの総数

ここで式(2-8)に含まれる誤差 ε_α について、次の仮定をおく。

- (1) ε_α と $\varepsilon_{\alpha'}$ は互いに独立である。 ($\alpha \neq \alpha'$; $\alpha, \alpha' = 1, 2, \dots, n$)
- (2) ε_α の期待値は零である。 $E[\varepsilon_\alpha] = 0$ ($\alpha = 1, 2, \dots, n$)
- (3) ε_α の分散はすべて等しい。 $V[\varepsilon_\alpha] = E[\varepsilon_\alpha^2] = \sigma^2$ ($\alpha = 1, 2, \dots, n$)
- (4) ε_α は正規分布に従う。 $\varepsilon_\alpha \in N(0, \sigma^2)$ ($\alpha = 1, 2, \dots, n$)

ただし、 $E[A]$ および $V[A]$ はそれぞれ確率変数 A の期待値と分散を表わす記号とする。

本研究では、回帰推定値 y_α^* を次のように表わすことにする。

$$y_\alpha^* \pm \sigma = (b_0 \pm \sigma_0) + (b_1 \pm \sigma_1)x_{1\alpha} + (b_2 \pm \sigma_2)x_{2\alpha} + \dots + (b_P \pm \sigma_P)x_{P\alpha}; \quad (\alpha = 1, 2, \dots, n) \quad (2-9)$$

ここで b_0 および b_i ($i=1, 2, \dots, P$) は、次に示す量 Q を最小にするという規準に従って計算される。

$$Q = \sum_{\alpha=1}^n (y_\alpha - y_\alpha^*)^2 \quad (2-10)$$

この規準は y_α と y_α^* の相関を最大にすることと同等である。このとき b_0 、 b_i ($i=1, 2, \dots, P$)、 σ^2 、 σ_0^2 、および σ_i^2 ($i=1, 2, \dots, P$) は、それぞれ式(2-11)～(2-15)によって与えられる。

$$b_0 = \frac{\sum_{\alpha=1}^n y_\alpha}{n} - \sum_{i=1}^P \left\{ b_i \frac{\sum_{\alpha=1}^n x_{i\alpha}}{n} \right\} \quad (2-11)$$

$$b_i = \sum_{j=1}^P S^{ij} d_j \quad (2-12)$$

$$\sigma^2 = V[y_\alpha] = E[\varepsilon_\alpha^2] = \frac{\sum_{\alpha=1}^n (y_\alpha - y_\alpha^*)^2}{n - P - 1} \quad (2-13)$$

$$\sigma_0^2 = V[b_0] \\ = \left[\frac{1}{n} + \sum_{i=1}^p \sum_{i'=1}^p \left\{ \left(\frac{\sum_{\alpha=1}^n x_{i\alpha}}{n} \right) \left(\frac{\sum_{\alpha=1}^n x_{i'\alpha}}{n} \right) S_{ii'} \right\} \right] \sigma^2 \quad (2-14)$$

$$\sigma_i^2 = V[b_i] = S^{ii} \sigma^2 \quad (2-15)$$

ただし、 S^{ij} 、 $S^{ii'}$ 、および S^{ii} は $(x_1, x_2, \dots, x_p)$ の偏差平方和・積和行列の (i, j) 、 (i, i') 、および (i, i) 成分であり、 d_j は x_i と y との偏差積和ベクトルの j 成分である。 y_α^* の分散は σ^2 に比例するが $(x_1, x_2, \dots, x_p)$ の関数でもある。つまり $V[y_\alpha^*] \propto \sigma^2$ であるため、式(2-9)において y_α^* に対する σ の関係は、 b_i に対する σ_i ($i=0, 1, 2, \dots, p$) の関係とは信頼区間という意味において異なる。しかしながら y_α^* の分散は $(x_1, x_2, \dots, x_p)$ の値に応じて変化するため、式(2-9)のように表わした方が便利である。

上に述べた理論を本研究において測定される起電力と温度とに適用し、そしてその結果得られる誤差項について考えてみることにする。一般に比較的狭い温度範囲内では、セル(2-1)の起電力 E は温度 T の1次式で表わされる。

$$E = A + BT \quad (2-16)$$

E と T はともに実験において測定される量であるためそれぞれ測定誤差を有するが、式(2-16)に基づいて E を T に回帰するという操作は、 E のみを確率変数とみなし T は誤差を持たない単なる定数とみなすことになる。ゆえに式(2-13)より求められる σ は、 E と T との測定誤差の和つまり全実験誤差に基づいた値と考えられる。また A および B の標準偏差 σ_A 、 σ_B はそれぞれ式(2-14)、(2-15)より計算され、30回以上の測定から決定された A および B の値に対してそれぞれ $\pm \sigma_A$ 、 $\pm \sigma_B$ だけの誤差を認めるならば、任意の1回の観測値がこの範囲内に入る確率が68.26%であることを意味している。

2.5 実験結果

2相混合物 ($M + M_xO_y$) 中の金属が固体の場合は、平衡起電力が得られるまでに所定の温度に達してから数十分要したが、金属が液体の場合は所定の温度に達するとすぐに平衡起電力が得られ

た。金属が固体の場合は一定温度において1時間に $\pm 0.1 \text{ mV}$ 以内の変動しか示さない値を、また金属が液体の場合は30分間に $\pm 0.3 \text{ mV}$ 以内の変動しか示さない値を平衡起電力とみなした。このような判定基準のもとに得られた平衡起電力値に対して、微小電流をセルの一方に流し分極させた後、起電力値が初期の値に戻ることを確認した。

2.5.1 NiO(s) の標準生成自由エネルギー

Fig. 2-3 にセル (2-2) の起電力と温度との関係を示す。丸印 ($\circ$, $\bullet$) は Ni と NiO がと

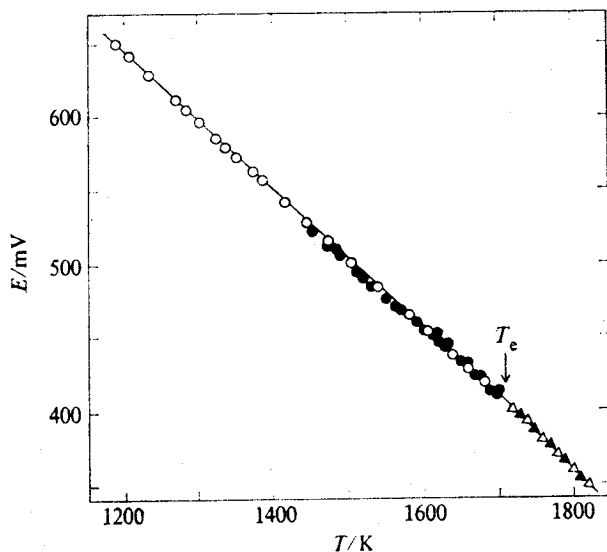


Fig.2-3 The variation of E with T for cell (2-2).

T_e : eutectic temperature of $\text{Ni} + \text{NiO}$ system.

もに固体の場合の測定点を示し、三角印 ($\triangle$, $\blacktriangle$) は Ni が液体で NiO が固体の場合の測定点を表わしている。また中空の記号 ($\circ$, $\triangle$) は、 $\text{Ni} + \text{NiO}$ をジルコニア管の内側に充填した場合(実験 I)であり、塗りつぶした記号 ($\bullet$, $\blacktriangle$) はジルコニア管の外側に $\text{Ni} + \text{NiO}$ を置いた場合(実験 II)である。本研究の測定温度範囲においては、2つの方法による違いは認められない。このことより、心配された高温用アルミナ・ジルコニアセメントおよび LaCrO_3 からの不純物の混入によるセル (2-2) の起電力への影響は無視できることが分った。擬2元系 $\text{Ni}-\text{NiO}$ の共晶温度以上

において、セルの寿命が平均6時間と比較的長く、また温度を一定にした時の起電力の安定性も良いので、 $\text{Ni(s, l)} + \text{NiO(s)}$ は参照電極として約 1850 K まで使用できると言える。

図に示した 2 本の直線は、それぞれ最小 2 乗法を用いて計算され、次のように表わされた。

$$E/\text{mV} \pm 0.5 = (1204.4 \pm 1.3) - (0.4667 \pm 0.0009) (T/\text{K}); (1191 \sim 1699 \text{ K}) \quad \cdots (2-17)$$

$$E/\text{mV} \pm 0.6 = (1298.1 \pm 9.9) - (0.5205 \pm 0.0056) (T/\text{K}); (1722 \sim 1823 \text{ K}) \quad \cdots (2-18)$$

式 (2-17)、(2-18) に示した誤差は、それぞれ式 (2-13) ~ (2-15) に対応している。上に示した 2 つの式の各誤差について考察することにより、次のことが分る。起電力法を用いると着目した系における酸素に関する相対モル自由エネルギー (relative partial molar free energy, $\Delta \bar{G}$)、相対モルエンタルピー (relative partial molar enthalpy, $\Delta \bar{H}$)、相対モルエントロピー (relative partial molar entropy, $\Delta \bar{S}$) を求めることができるが、それらを決定するために生じる誤差は $|\sigma(\Delta \bar{G})/\Delta \bar{G}| < |\sigma(\Delta \bar{H})/\Delta \bar{H}| < |\sigma(\Delta \bar{S})/\Delta \bar{S}|$ の順に大きくなり、特に $\Delta \bar{S}$ に対する誤差は $\Delta \bar{G}$ のそれに比べてはるかに大きく、 $\Delta \bar{S}$ を精度良く決定するためには測定温度範囲をかなり広くとらなければならない。

式 (2-17)、(2-18) を計算するもとになったデータを Table 2-2 に示す。本研究結果から求めた擬 2 元系 Ni-NiO の共晶温度、つまり式 (2-17) と式 (2-18) との交点の温度

Table 2-2 E and T obtained by experimental runs for cell (2-2).

Run 1 ^a		Run 2 ^a		Run 3 ^a		Run 4 ^b		Run 5 ^b	
T/K	E/mV	T/K	E/mV	T/K	E/mV	T/K	E/mV	T/K	E/mV
1285	604.7	1304	596.1	1272	611.6	1533	485.3	1564	471.6
1235	628.1	1191	648.2	1209	640.5	1473	511.7	1453	522.4
1417	542.6	1375	563.3	1388	557.2	1521	490.8	1512	495.0
1338	579.1	1353	572.7	1326	585.4	1489	506.4	1502	499.8
1541	484.7	1607	454.4	1584	465.8	1582	463.3	1572	468.7
1475	515.8	1505	501.1	1447	529.0	1552	476.8	1541	482.2
1642	437.9	1662	428.9	1683	419.6	1622	446.8	1613	451.5
1763	380.2	1782	370.7			1602	455.0	1592	460.3
1722	400.8	1741	392.6			1651	433.7	1699	411.3
1823	349.4	1803	359.9			1641	437.9	1630	443.4
						1692	413.7	1682	418.5
						1670	424.2	1662	428.0
						1772	376.4	1791	366.2
						1732	396.9	1751	386.9
								1812	354.0

^a $\text{Ni(s,l)} + \text{NiO(s)}$ mixture inside of $\text{ZrO}_2 (+ \text{CaO})$ tube.
^b $\text{Ni(s,l)} + \text{NiO(s)}$ mixture outside of $\text{ZrO}_2 (+ \text{CaO})$ tube.

は 1742 K となった。

各測定者による NiO(s) の標準生成自由エネルギーを Table 2-3 に示す。Ni および NiO が固体の場合は、相互溶解度が無視しうる程小さいので式 (2-4) において $\Delta_e(\text{NiO}) = 0$ としてさしつかえない。しかし Ni が液体になると $\Delta_e(\text{NiO})$ の値を評価しなければ、正確な $\Delta_f G^\circ(\text{NiO})$ を決定することができない。Table 2-3 に示した液体 Ni についての本研究結果は式 (2-4) における $\Delta G(\text{NiO})$ の値である。本研究結果は Ni の融点までは起電力法による Fischer and Pateisky¹⁰⁾ の値と非常に良く一致した。Ni の融点以上においては起電力法による報告が見あたらないので Coughlin⁴⁾、Elliott and Gleiser⁵⁾、および Kubaschewski and Alcock⁶⁾ の推奨値を示した。

Table 2-3 Standard molar Gibbs energy of formation of NiO.
 $\Delta_f G^\circ(\text{NiO}) = \Delta_f H^\circ(\text{NiO}) - T\Delta_f S^\circ(\text{NiO})$

Reference	$\Delta_f H^\circ(\text{NiO})$	$\Delta_f S^\circ(\text{NiO})$	T
	kJ mol ⁻¹	J K ⁻¹ mol ⁻¹	K
This work	-232.4	-83.56	1173 - 1726
	-247.7	-92.25	1726 - 1823
	(-250.5) ^a	(-93.94) ^a	
4	-240.0	-92.42	298 - 2000
5	-233.9	-83.72	1500 - 1726
	-252.5	-94.60	1726 - 2000
6	-234.3	-85.23	298 - 1725
	-262.1	-108.70	1725 - 2200
3	-235.1	-85.69	1023 - 1413
7	-234.2	-84.89	900 - 1400
8	-233.7	-84.89	913 - 1373
9	-238.5	-87.88	973 - 1373
10	-230.5	-82.28	873 - 1723
1	-235.3	-86.11	1073 - 1623
11	-244.0	-91.96	1023 - 1273
12	-230.7	-82.89	973 - 1723

$$^a \Delta G = \Delta H - T\Delta S = \frac{1}{2}RT \ln \{P^e(\text{O}_2)/P^0\}$$

2.5.2 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}, \text{l})$ の標準生成自由エネルギー

セル (2-3) についての起電力と温度の測定結果を Table 2-4 に示す。またそれらの関係は Fig. 2-4 に描かれている。丸印 (○) は Cu と Cu_2O がともに固体の場合の測定点を示している。Cu が液体になった場合、Cu + Cu_2O の量が多いとジルコニア管がすぐ侵食されてしまうため、ジルコニア管の外側に多量の Cu + Cu_2O を置く方法 (実験 II) は採用しなかった。図に示した 3 本の直線はそれぞれ次のような式で表わされた。

$$E/\text{mV} \pm 0.2 = (857.6 \pm 1.0) - (0.3957 \pm 0.0008) (T/\text{K}) ; (1183 \sim 1332 \text{ K}) \quad \cdots (2-19)$$

$$E/\text{mV} \pm 1.6 = (1032.9 \pm 10.3) - (0.5272 \pm 0.0073) (T/\text{K}) ; (1352 \sim 1496 \text{ K}) \quad \cdots (2-20)$$

$$E/\text{mV} \pm 0.9 = (665.6 \pm 14.6) - (0.2819 \pm 0.0096) (T/\text{K}) ; (1496 \sim 1568 \text{ K}) \quad \cdots (2-21)$$

式 (2-19) と式 (2-20) および式 (2-20) と式 (2-21) の交点の温度は、それぞれ 1333 K および 1497 K となり、Kuxmann and Kurre¹⁹⁾ が報告した擬 2 元系 Cu - Cu_2O の共晶および偏晶温度 (1338 K, 1493 K) と良い一致を示した。

$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}, \text{l})$ の標準生成自由エネルギーに関する本研究結果ならびに文献値を Table 2-5

Table 2-4 E and T obtained by experimental runs for cell (2-3).

Run 1		Run 2		Run 3		Run 4	
T/K	E/mV	T/K	E/mV	T/K	E/mV	T/K	E/mV
1202	382.0	1413	285.8	1223	373.5	1427	278.6
1183	389.4	1367	310.2	1190	386.9	1394	296.6
1234	369.2	1442	270.0	1264	357.5	1385	301.6
1211	378.4	1352	318.1	1244	365.2	1460	260.8
1275	353.3	1405	292.2	1296	344.5	1449	268.1
1255	360.8	1378	305.6	1284	349.5	1467	259.5
1306	340.9	1435	275.9	1332	330.6	1540	232.1
1321	334.9	1568	225.2	1314	337.5	1523	236.1
1427	281.9	1498	242.9	1384	305.2	1533	233.8
1356	319.3	1555	228.2	1370	312.4	1518	237.1
1395	299.3	1506	240.7	1422	284.9		
1375	309.9			1404	294.5		
1437	276.0			1463	261.9		
1416	287.5			1444	272.9		
1476	255.5			1496	245.2		
1454	267.1			1483	251.5		
1514	238.6			1523	236.3		
1496	245.2			1505	241.1		
1551	227.5			1567	222.3		
1544	229.8			1535	232.3		

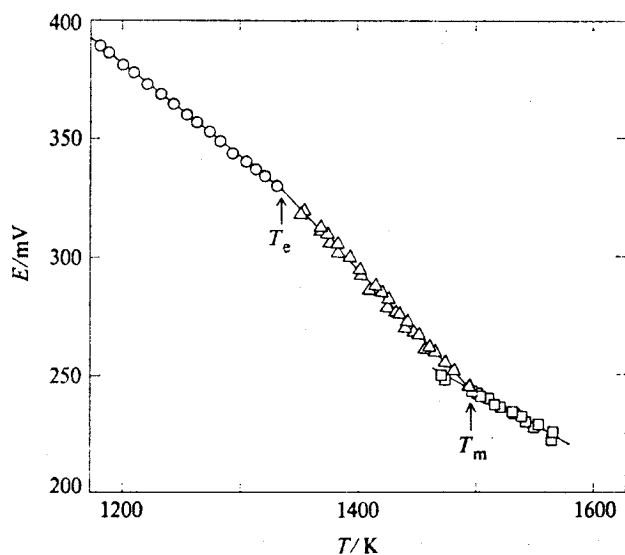


Fig.2-4 The variation of E with T for cell (2-3).
 T_e and T_m : eutectic and monotectic temperatures of
 Cu + Cu_2O system.

に示す。Cuの融点以上における本研究結果は $\Delta \epsilon(\text{Cu}_2\text{O})$ を考慮していないので $\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_2\text{O})$ ではなく、 $\Delta G(\text{Cu}_2\text{O})$ の値に等しい。Cuの融点以上における $\Delta \epsilon(\text{Cu}_2\text{O})$ は、第4章において評価する。

Table 2-6 に本研究において得られた擬2元系 Ni-NiO および Cu-Cu₂Oに関する共晶温度と偏晶温度を示し、同時に文献値も示した。

Table 2-5 Standard molar Gibbs energy of formation of Cu_2O .

$$\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_2\text{O}) = \Delta_f H^\circ(\text{Cu}_2\text{O}) - T\Delta_f S^\circ(\text{Cu}_2\text{O})$$

Reference	$\Delta_f H^\circ(\text{Cu}_2\text{O})$	$\Delta_f S^\circ(\text{Cu}_2\text{O})$	T
	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	K
This work	-165.5	-69.86	1173 - 1356
	-189.0	-87.38	1356 - 1517
	(-199.3) ^a	(-95.34) ^a	
	-127.3	-46.98	1517 - 1573
	(-128.4) ^a	(-47.90) ^a	
4	-165.8	-67.57	298 - 1357
	-180.7	-78.07	1357 - 1502
	-119.3	-37.28	1502 - 2000
5	-146.2	-60.25	1502 - 2000
6	-166.5	-70.63	298 - 1356
3	-175.1	-77.70	1073 - 1323
7	-167.0	-71.46	900 - 1300
8	-166.8	-71.30	923 - 1328
9	-170.9	-73.99	973 - 1373
10	-165.7	-70.46	873 - 1356
11	-174.5	-76.53	973 - 1273
13	-167.7	-71.60	873 - 1338
	-192.1	-89.54	1338 - 1473
14	-190.2	-89.41	1356 - 1503
	-121.0	-43.35	1503 - 1588
15	-208.8	-101.84	1356 - 1473
16	-188.1	-87.52	1353 - 1473
	-121.1	-42.84	1513 - 1603

$$^a \Delta G = \Delta H - T\Delta S = \frac{1}{2}RT \ln \{P^e(\text{O}_2)/P^0\}$$

Table 2-6 Eutectic and monotectic temperatures of
Ni + NiO and Cu + Cu_2O systems.

System	This work (T/K)	Previously reported value (T/K)
Ni-NiO	1742	1711 ⁽²⁰⁾
Cu- Cu_2O	1333	1338 ⁽¹⁹⁾
	1497	1493 ⁽¹⁹⁾

2.6 考 察

本研究において得られたセル(2-2)、(2-3)の起電力の測定結果が矛盾していないことを確かめるため、Ni + NiO を参照電極としたセル(2-4)を構成した。

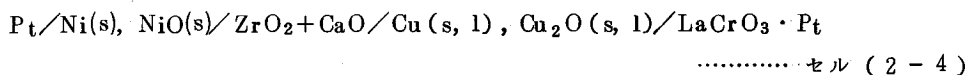


Fig.2-5 にセル(2-4)の概略図を示す。安定化ジルコニアルツボ(外径8mm, 内径5mm, 長さ40mm)の内部に Cu + Cu₂O を充填し、外側を Ni + NiO 参照電極とした。この参照電極は高純度アルミナルツボに充填した。ジルコニアルツボの内部と外部が気相を通して互いに影響し合うのを防ぐため、ジルコニアルツボおよび参照電極を入れたアルミナルツボの上端開口部分を高温用アルミナセメントで密閉した。金属あるいは金属酸化物が液体となる場合は、リード線には前述の2つの方法(実験I, II)と同じく白金線の先端に LaCrO₃ を使用した。図に示したセル全体を反応管内に密閉し、精製したアルゴンガス雰囲気中で起電力測定を行なった。

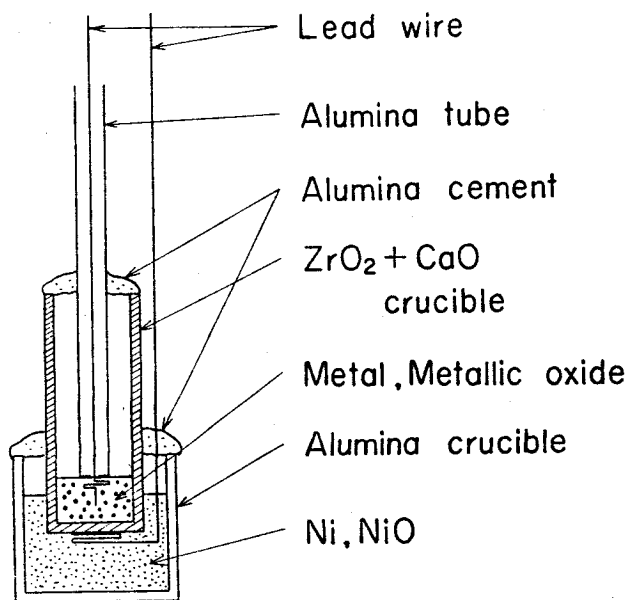


Fig.2-5 Schematic diagram of cell (2-4).

セル(2-2)とセル(2-3)の起電力の差(実線)とセル(2-4)の起電力(丸印, 三角印, 四角印)との比較を Fig. 2-6 に示す。両者は全測定温度範囲において、非常に良く一致している。それゆえこの点からも、本研究において得られた式(2-17)、(2-19)~(2-21)から決定された $\Delta_f G^\circ(\text{NiO})$ 、 $\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_2\text{O})$ 、および $\Delta G(\text{Cu}_2\text{O})$ は妥当であると考えられる。

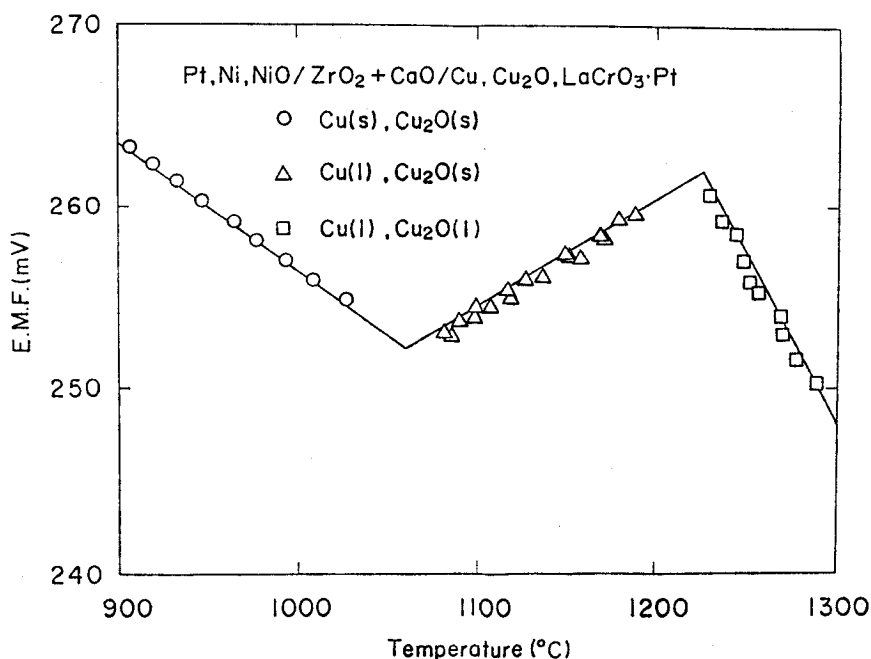


Fig.2-6 The variation of e.m.f. with temperature for cell (2-4). ○, △, □ : experimental points; — : calculated values from the results of cells (2-2) and (2-3).

2.7 結 言

CaO で安定化されたジルコニア固体電解質を用いた起電力法により、 $\text{Ni}(s, l) + \text{NiO}(s)$ および $\text{Cu}(s, l) + \text{Cu}_2\text{O}(s, l)$ 系の酸素ポテンシャルを測定した。これらの結果に基づいて、金属と金属酸化物の相互溶解度が無視できる場合は $\Delta_f G^\circ(\text{M}_x\text{O}_y)$ を、無視できない場合は $\Delta G(\text{M}_x\text{O}_y)$ を決定した。次に用いたセルと得られた結果を示す。

$$(1) \quad \text{Pt} \cdot \text{LaCrO}_3 / \text{Ni}(\text{s}, \text{l}), \text{NiO}(\text{s}) / \text{ZrO}_2 + \text{CaO} / \text{Air} / \text{Pt}$$

$$E/\text{mV} \pm 0.5 = (1204.4 \pm 1.3) - (0.4667 \pm 0.0009) (T/\text{K}); (1191 \sim 1699 \text{ K})$$

$$E/\text{mV} \pm 0.6 = (1298.1 \pm 9.9) - (0.5205 \pm 0.0056) (T/\text{K}); (1722 \sim 1823 \text{ K})$$

$$\Delta \mu [\text{O}_2, \text{Ni}(\text{s}) + \text{NiO}(\text{s})] / \text{J mol}^{-1} \pm 200 = -(464800 \pm 500) + (167.1 \pm 0.3) (T/\text{K}); (1191 \sim 1699 \text{ K})$$

$$\Delta \mu [\text{O}_2, \text{Ni}(\text{l}) + \text{NiO}(\text{s})] / \text{J mol}^{-1} \pm 200 = -(501000 \pm 3800) + (187.9 \pm 2.2) (T/\text{K}); (1722 \sim 1823 \text{ K})$$

$$\Delta_f G^\circ (\text{NiO}, 1173 \sim 1726 \text{ K}) / \text{J mol}^{-1} \pm 100 = -(232400 \pm 300) + (83.56 \pm 0.18) (T/\text{K})$$

$$\Delta G (\text{NiO}, 1722 \sim 1823 \text{ K}) / \text{J mol}^{-1} \pm 100 = -(250500 \pm 1900) + (93.94 \pm 1.08) (T/\text{K})$$

$$(2) \quad \text{Pt} \cdot \text{LaCrO}_3 / \text{Cu}(\text{s}, \text{l}), \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}, \text{l}) / \text{ZrO}_2 + \text{CaO} / \text{Air} / \text{Pt}$$

$$E/\text{mV} \pm 0.2 = (857.6 \pm 1.0) - (0.3957 \pm 0.0008) (T/\text{K}); (1183 \sim 1332 \text{ K})$$

$$E/\text{mV} \pm 1.6 = (1032.9 \pm 10.3) - (0.5272 \pm 0.0073) (T/\text{K}); (1352 \sim 1496 \text{ K})$$

$$E/\text{mV} \pm 0.9 = (665.6 \pm 14.6) - (0.2819 \pm 0.0096) (T/\text{K}); (1496 \sim 1568 \text{ K})$$

$$\Delta \mu [\text{O}_2, \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}_2\text{O}(\text{s})] / \text{J mol}^{-1} \pm 100 = -(331000 \pm 400) + (139.7 \pm 0.3) (T/\text{K}); (1183 \sim 1332 \text{ K})$$

$$\Delta \mu [\text{O}_2, \text{Cu}(\text{l}) + \text{Cu}_2\text{O}(\text{s})] / \text{J mol}^{-1} \pm 600 = -(398600 \pm 4000) + (190.5 \pm 2.8) (T/\text{K}); (1352 \sim 1496 \text{ K})$$

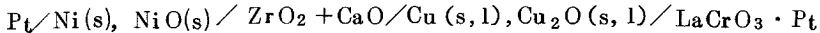
$$\Delta \mu [\text{O}_2, \text{Cu}(\text{l}) + \text{Cu}_2\text{O}(\text{l})] / \text{J mol}^{-1} \pm 400 = -(256900 \pm 5600) + (95.80 \pm 3.71) (T/\text{K}); (1496 \sim 1568 \text{ K})$$

$$\Delta_f G^\circ (\text{Cu}_2\text{O}, 1173 \sim 1356 \text{ K}) / \text{J mol}^{-1} \pm 100 = -(165500 \pm 200) + (69.86 \pm 0.15) (T/\text{K})$$

$$\Delta G (\text{Cu}_2\text{O}, 1352 \sim 1496 \text{ K}) / \text{J mol}^{-1} \pm 300 = -(199300 \pm 2000) + (95.24 \pm 1.41) (T/\text{K})$$

$$\Delta G (\text{Cu}_2\text{O}, 1496 \sim 1568 \text{ K}) / \text{J mol}^{-1} \pm 200 = -(128400 \pm 2800) + (47.90 \pm 1.85) (T/\text{K})$$

以上の起電力測定の結果から計算された次に示すセルの起電力値が、実際の値と良好な一致を示すことが確認された。



また $\text{Ni}(\text{s}, \text{l}) + \text{NiO}(\text{s})$ は $1200 \sim 1850 \text{ K}$ の温度範囲において、安定化ジルコニア固体電解質の参照電極として使用できることが分った。

REFERENCES

- 1) For example; I.Katayama, S.Igi, and Z.Kozuka: Trans. J.I.M., 15(1974),447. I.Katayama, N.Kemori, and Z.Kozuka: Trans. J.I.M.,16(1975),423. T.Oishi, T.Hiruma, and J.Moriyama: J. Japan Inst. Met.,36(1972),481. A.D.Kulkarni and R.E.Johnson: Met. Trans.,4(1973),1723.
- 2) For example; E.S.Tankins, N.A.Gokcen, and G.R.Belton: Trans. Met. Soc. AIME,230(1964),820.
- 3) K.Kiukkola and C.Wagner: J. Electrochem. Soc.,104(1957),379.
- 4) J.P.Coughlin: U.S. Bur. Mines Bull.,No.542(1954).
- 5) J.F.Elliott and M.Gleiser: "Thermochemistry for Steelmaking", Addison-Wesley Publishing Co.,Reading,Mass.,(1960).
- 6) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: "Metallurgical Thermochemistry" 5th ed.,Pergamon Press,(1979).
- 7) B.C.H.Steele: "Electromotive Force Measurements in High-temperature Systems",3,London,(1968).
- 8) G.G.Charette and S.N.Flengas: J. Electrochem. Soc.,115(1968), 796.
- 9) J.Moriyama, N.Sato, H.Asao, and Z.Kozuka: Memoirs of the Faculty of Engineering,Kyoto University,vol.31,part 2(1969), 253.
- 10) W.A.Fischer and G.Pateisky: Arch. Eisenhüttw.,40(1970),661.
- 11) Z.Moser,K.Fitzner, and W.Zakulski: Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Techn.,23(1975),7-243.
- 12) M.Iwase, K.Fujimura, and T.Mori: J. Japan Inst. Met., 39(1975),1118.
- 13) K.T.Jacob and J.H.E.Jeffes: Trans. Inst. Min. Met. Sec. C, 80(1971),C32.
- 14) J.Osterwald: Z. Phys. Chem.,49(1966),138.
- 15) Z.Kozuka, K.Suzuki, T.Oishi, and J.Moriyama: J. Japan Inst. Met.,32(1968),1132.

- 16) S.H.Sadat-Darbandi: Doktor Ingenieur Dissertation, Technischen Universität Berlin, (1977).
- 17) R.Hayami and T.Yabuki: Osaka Kogyo Gijutsu Shikenjo Kiho, 28(1977), 98.
- 18) S.K.Tarby, C.J.Van Tyne, and M.L.Boyle: Met. Trans., 8B(1977), 347.
- 19) U.Kuxmann and K.Kurre: Z.Erzmetall., 21(1968), 199.
- 20) M.Hansen and K.Anderko: "Constitution of Binary Alloys", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (1958).
- 21) V.V.Averin, A.Y.Polyakov, and Samarin: Trans. 3rd Conf. Physico-Chemical Fundamentals of Steel Production, AN SSSR, (1957), 201.
- 22) G.K.Sigworth and J.F.Elliott: Can. Met. Quart., 15(1976), 123.
- 23) F.Vachet, P.Desre, and E.Bonnier: Comptes Rendu Acad. Sci., Paris, 260(1965), 453.; 1943.
- 24) B.F.Belov, J.A.Novohatskij, and Yu.A.Lobanov: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk, 3(1967), 53.

3. 液体Ni—O系の熱力学的性質

3.1 緒 言

液体金属および合金中の酸素の熱力学的性質は工業的見地のみならず溶液論的観点からも非常に重要であるため、酸素の定量法に大きな関心がもたれている。Fischer and Hoffmann¹⁾ が固体電解質を用いた液体金属中の酸素の定量法を示唆して以来、このような起電力法が液体金属および合金中の酸素の熱力学的性質の研究²⁾ に用いられるようになったばかりでなく、工業的にも鉄あるいは銅製錬においてなくてはならない酸素量測定の一手段になりつつある。しかしながら液体 Ni 中の酸素の活量測定に起電力法を用いた例は、液体 Fe あるいは液体 Cu 中の酸素の活量の測定例に比べると非常に少ない。また液体 Ni 中の酸素に関する熱力学的諸量についても、次に述べるように従来の研究結果の間にはかなりの差があるばかりでなく明らかにされていない点もいくつかある。

液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度に関しては Merica³⁾、Hensel and Scott⁴⁾、Wriedt and Chipman⁵⁾、Samarin and Fedotov⁶⁾、Bowers⁷⁾、Tankins ら⁸⁾、および Belov ら⁹⁾ が測定しているが、これらの測定値は各々の測定者においてもばらつきが大きく、また測定者間の一致は非常に悪い。たとえば Bowers⁷⁾ は NiO および Al₂O₃ ルツボを用いて Ni(l) と NiO(s) とを平衡させることにより、液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度を測定している。そして NiO ルツボを用いた実験から得られた結果を Al₂O₃ ルツボから得られた結果と比較することにより、Al₂O₃ ルツボを用いた時は、Ni(l) と NiO(s) との間に真の平衡が成り立たなかったと報告している。しかし Lindner¹⁰⁾ によって測定されたニッケルアルミネイト (NiAl₂O₄) 中の Al³⁺ の拡散係数が非常に小さいことを考慮すると、もし Al₂O₃ ルツボを NiO で内張りしているならば、Al₂O₃ ルツボは Ni(l)-NiO(s) 間の真の平衡に影響を及ぼさないと考えられる。また Bowers の測定結果は NiO および Al₂O₃ ルツボを用いたどちらの場合も非常にばらついており、NiO ルツボから得られた結果は同じく NiO ルツボを用いた Wriedt and Chipman⁵⁾ の測定値とかなり異なっている。

液体 Ni 中の酸素の無限希薄における活量係数に関しては、Wriedt and Chipman¹¹⁾、Averin ら¹²⁾、Tankins ら⁸⁾、Belov ら⁹⁾、Schenk ら¹³⁾ が H₂/H₂O ガス平衡法により、Bowers⁷⁾、Sakao and Sano¹⁴⁾、Schenk ら¹³⁾ が CO/CO₂ ガス平衡法により、さらに

Fischer and Ackermann¹⁵⁾、Janke¹⁶⁾、Iwase ら¹⁷⁾が起電力法により測定している。これらの結果に基づいて酸素が液体 Ni 中へ溶解する時の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ(O)$ を計算してみたところ、その温度依存性つまり酸素が液体 Ni 中へ溶解する時の標準エントロピー変化 $\Delta S^\circ(O)$ は、測定者により正⁷⁾⁸⁾¹¹⁾¹²⁾¹⁶⁾¹⁷⁾ または負⁹⁾¹⁵⁾ の値をとり、 $\Delta G^\circ(O)$ の絶対値についてもかなり異なっていた。また液体 Ni 中の酸素の熱力学的挙動についても、酸素の飽和溶解度まで Henry の法則に従うと言う報告⁷⁾⁸⁾¹¹⁾¹²⁾ と、Henry の法則から負に偏倚すると言う相反する報告¹⁷⁾ があるが、Henry の法則から負に偏倚すると言う報告¹⁷⁾ においても、液体 Ni 中の酸素の自己相互作用係数の絶対値および温度依存性は正確に決定されていない。

そこで本研究では、液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度および活量を精度良く測定し、これらの測定結果に基づいて酸素の無限希薄における活量係数と自己相互作用係数を決定することにした。

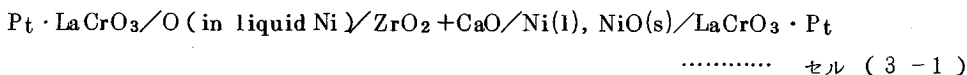
一般に液体金属中の酸素の無限希薄における活量係数と自己相互作用係数を精度良く決定するためには、着目した液体金属中の酸素の活量測定を次に示す 3 つの酸素濃度領域において行なうべきである。

- (a) 液体金属中の酸素が Henry の法則に従うような希薄な領域。
- (b) 液体金属とその金属酸化物が共存する領域。
- (c) 酸素濃度が(a)と(b)の間にある領域。

なぜならば(a)における実験結果より酸素の無限希薄における活量係数を決定することができ、(a)および(b)における実験結果からその液体金属中の酸素が、酸素の飽和溶解度まで Henry の法則に従うかどうかを判定することができるからである。そしてもし酸素が Henry の法則から偏倚するならば、酸素の自己相互作用係数を(a)、(b)、(c)における実験結果から精度良く決定することもできるからである。しかしながらこれまでに報告されたほとんどの金属-酸素系についての研究は、上に述べた 3 つの酸素濃度領域すべてにおいては行なわれていない。したがって液体 Ni-O 系について上記の 3 つの酸素濃度領域において実験を行ない、その結果に基づいて液体 Ni 中の酸素の熱力学的挙動を調べることは有意義であると思われる。

3.2 実験原理

液体 Ni 中の酸素の活量を測定するため、 $Ni(l) + NiO(s)$ を参照電極とした酸素濃淡電池・セル (3-1) を構成する。



白金線と LaCrO_3 との接合部分が完全に均熱帯の中に入っており、 Pt-LaCrO_3 間の熱起電力が無視できるため、このセルの起電力 E は次のように表わすことができる。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{P^e(\text{O}_2)/P^\circ\}^{1/2}}{a_o} \quad \dots\dots\dots (3-1)$$

a_o : 液体 Ni 中の酸素の活量 (標準状態は P° における純粋な酸素ガス)

$P^e(\text{O}_2)$: $\text{Ni(l)} + \text{NiO(s)}$ 参照電極が示す平衡酸素分圧

P° : 標準圧力 (101325 Pa)

R : 気体定数 ($8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

F : ファラデー定数 (96485 C mol^{-1})

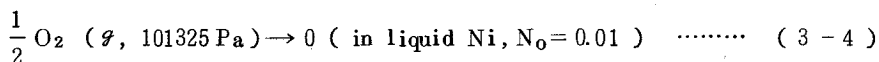
Wagner¹⁸⁾ あるいは Lupis and Elliott¹⁹⁾ によると、一定温度における酸素の活量の対数 $\ln a_o$ は、次のように Taylor 級数に展開することが可能である。

$$\ln a_o = \ln N_o + \ln \gamma_o^\circ + \epsilon_o^\circ N_o + \rho_o^\circ N_o^2 + \dots\dots\dots (3-2)$$

ここで N_o は酸素原子のモル分率 $[= n_o / (n_{\text{Ni}} + n_o)]$ 、 γ_o° は酸素の無限希薄における活量係数、 ϵ_o° 、 ρ_o° 等はそれぞれ酸素の 1 次、2 次、およびより高次の自己相互作用係数である。式 (3-2) を式 (3-1) に代入し、整理すると、

$$E = \frac{RT}{2F} \left[\ln \left\{ \frac{P^e(\text{O}_2)}{P^\circ} \right\}^{1/2} - \ln \gamma_o^\circ \right] - \frac{RT}{2F} \ln N_o - \frac{RT}{2F} (\epsilon_o^\circ N_o + \rho_o^\circ N_o^2 + \dots) \quad \dots\dots\dots (3-3)$$

が得られる。式 (3-3) から分るように、一定温度におけるセル (3-1) の起電力 E を $\ln N_o$ と N_o^j ($j = 1, 2, \dots, m$) に重回帰することにより、原理的にはその温度における $\ln \gamma_o^\circ$ 、 ϵ_o° 、 ρ_o° 等を偏回帰係数として求めることができる。また酸素が液体 Ni 中へ溶解するときの標準自由エネルギー変化は、反応式 (3-4) に従って式 (3-5) のように表わすことができる。



$$\Delta G^\circ(\text{O}) = RT \ln (\gamma_o^\circ / 100) \quad \dots\dots\dots (3-5)$$

ここで反応式 (3-4) の右辺における液体 Ni 中の酸素の標準状態は、無限希薄の状態が保持されたと仮想した場合の $N_0 = 0.01$ である。

重回帰を N_0 の何乗まで行なうかという問題に対する判断基準、すなわち m の値を決定する方法は考察のところで詳述する。

3.3 実験装置および実験方法

本研究において用いた Ni の純度は、99.98 mass percent であった。この Ni 中の不純物については、その分析結果を Table 3-1 に示す。セル (3-1) の参照電極に用いた Ni および NiO 粉末は、それぞれ 99.9 mass percent および最純試薬であった。酸素の飽和溶解度測定と酸素の活量測定はどちらもシリカゲル、活性アルミナ、モレキュラーシーブス、1173~1223K に加熱したスポンジチタンおよび五酸化リン中を通すことによって精製したアルゴンガス雰囲気中で行なった。本研究に使用した安定化ジルコニア ($0.89 \text{ ZrO}_2 + 0.11 \text{ CaO}$, 外径 15 mm, 内径 11 mm, 長さ 45 mm, あるいは外径 8 mm, 内径 5 mm, 長さ 40 mm) と液体 Ni および参照電極に対する電気的接触材料として用いた LaCrO_3 (外径 2 mm, 長さ 10 mm) は、日本化学陶業製である。

Table 3-1 Chemical composition of Ni used in this work.
(mass per cent)

Ni	Co	Zn	C	Fe	S
	0.01	0.0038	0.002	0.0016	0.0011
	Cu	Pb	Si	As	Mn
99.98	0.0006	0.0005	0.0002	0.0002	<0.0001

3.3.1 液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度測定

Fig. 3-1 は液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度を測定するための装置の概略図を示したものである。Ni(l)-NiO(s)間の真の平衡に及ぼす Al_2O_3 ルツボの影響を除去するため、 Al_2O_3 ルツボを 0.8 mm の厚さに NiO で内張りし、空気中において 1473 K で 10 時間焼成した。このような処理を Al_2O_3 ルツボに対してもう一度繰り返した後、蒸留水で縛った NiO 粉末を Al_2O_3 ルツボに内張り

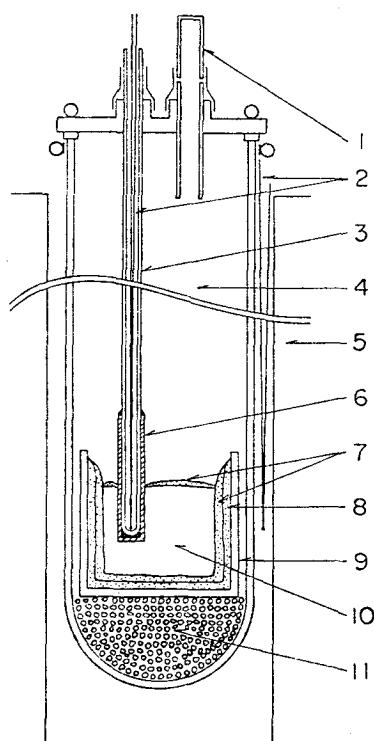


Fig.3-1 Schematic diagram of the apparatus for oxygen solubility measurements. 1 : Al_2O_3 cap for sampling; 2 : thermocouple; 3 : Al_2O_3 tube; 4 : Ar gas atmosphere; 5 : double-spiral SiC-resistance furnace; 6 : $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$ crucible; 7 : NiO layer in equilibrium with liquid Ni; 8 : the first and the second NiO layers for eliminating the influence of Al_2O_3 and NiAl_2O_4 ; 9 : Al_2O_3 crucible; 10 : liquid Ni in equilibrium with NiO; 11 : bubbled Al_2O_3 .

した第2番目のNiO層の上に約1.5mmの厚さに塗り、400Kで乾燥した。この Al_2O_3 ルツボに入れた約130gのNiを精製したアルゴン雰囲気中で溶解して、 Al_2O_3 ルツボに内張りしたNiOおよび試料Niの上に置いた約2gのNiO粉末と平衡させるため、約1733Kで12時間保持した。その間MgOで安定化されたジルコニアルツボ(0.85 $\text{ZrO}_2 + 0.15 \text{MgO}$)で保護した熱電対用アルミナ保護管を液体Ni中へ浸漬して攪拌を行ない、Ni(l)–NiO(s)間の平衡を早めるよう努めた。そしてその後、酸素分析用試料を注射器によって不透明石英管(外径3mm, 内径2mm, 長さ500mm)

の中へ吸い上げ、素早く氷水の中へ焼き入れた。試料を採取する時には、反応管内に多量のアルゴンガスを送り、反応管内に空気が入り込むのを防いだ。この操作により空気の流入が防げたことは、採取した試料中の窒素を酸素と同時に分析することにより確認した。採取した試料の NiO との平衡温度は、 Ni の融点に対して補正した $\text{Pt}-\text{Pt} \cdot 13 \text{ Rh}$ 熱電対を入れたアルミナ保護管を採取の前後に約 10 分間 熔融試料中へ浸漬して測定した。第 2 番目からの酸素分析用試料は、 Ni(l) と NiO(s) とを目的の温度において少なくとも 2 時間以上平衡させた後採取した。採取した各分析用試料の重さは 3～6 g であり、その長さは約 6 cm であった。

酸素分析および窒素分析は、採取試料の表面からマイクロカッターを用いて付着している石英およびその他の不純物を完全に除去し、約 0.1～0.7 g の重量に切断した後、LECO の窒素・酸素同時分析装置を用いて行なった。分析を行なう前後に、日本鉄鋼協会の鋼中酸素分析用標準試料を用いてこの装置を補正した。LECO の酸素分析装置を用いて分析することができる試料重量は 0.300～0.699 g であり、分析可能酸素濃度は 0～2000 ppm である。しかし酸素分析値が 1000 ppm を越えると、補正直線の直線性が極めて悪くなるため、0～1000 ppm の範囲内の酸素濃度に対して零点調整を含めて 5 点補正により補正直線を決定した。実際に分析する試料中の酸素濃度が 1000 ppm 以上の場合、試料の真の重量を分析装置の設定重量よりも小さくすることにより、1000 ppm 以下の分析値が得られるようにした。

3.3.2 液体 Ni 中の酸素の活量測定

セル (3-1) の略図を Fig. 3-2 に示す。高純度アルミナルツボの中に 1 回の実験につき約 125 g の Ni を入れ、試料全体が完全に均熱帯 ($\pm 1 \text{ K}$ 以内、3 cm) に入るようにルツボをアルミナ質反応管の底に置いた。参照電極として、 Ni および NiO 粉末を 3 : 1 の重量比に混ぜた 2 相混合物 (約 1.5 g) を安定化ジルコニアルツボの底に充填した。参照電極および熔融試料側のリード線には、その先端に LaCrO_3 を取り付けた白金線を使用した。これらのリード線をそれぞれアルミナ保護管の中に入れ、 LaCrO_3 の先端を約 6 mm 露出させ、保護管の先端と LaCrO_3 との間を高温用アルミナセメントまたは高温用ジルコニアセメントで密閉し、白金線と LaCrO_3 との接合部分を液体 Ni から保護した。これらのリード線のうち 1 つを、安定化ジルコニアルツボと図に示している

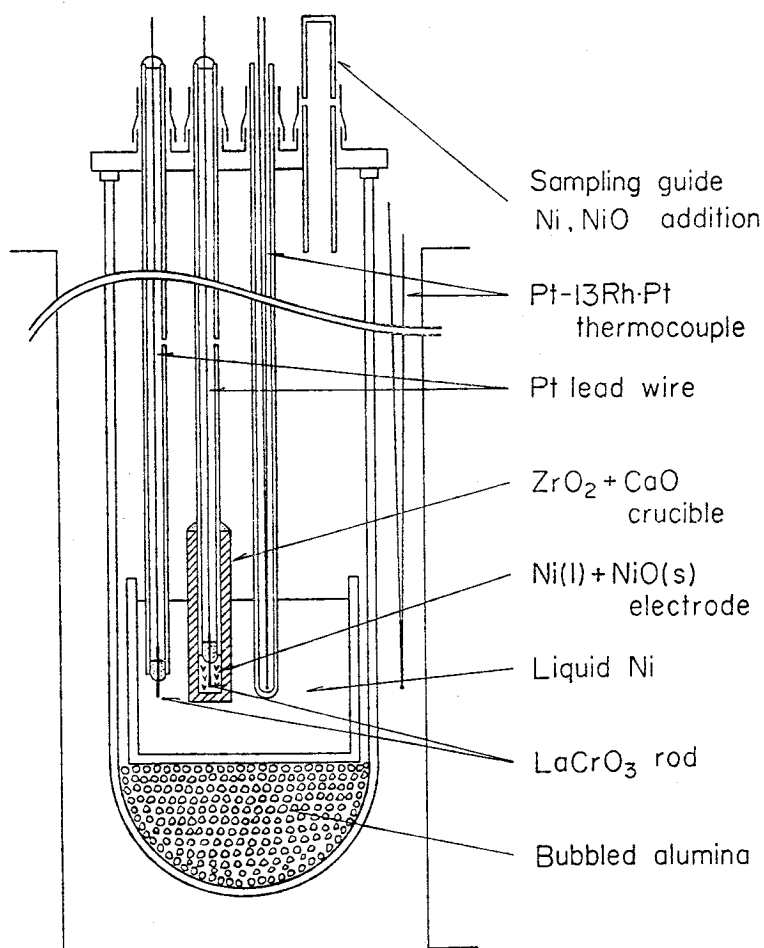


Fig.3-2 Schematic diagram of cell (3-1) in the reaction tube.

ように接合した。安定化ジルコニアルツボの上端とアルミナ保護管とのすき間は、気相を通して安定化ジルコニアルツボの内部と外部との間を酸素および他の揮発性物質が移動するのを防ぐため、高温用アルミナセメントで密閉した。このようにして準備した安定化ジルコニアルツボ、熔融試料側リード線、および熱電対用アルミナ保護管を水冷した黄銅製キャップに取り付け、ルツボ直上約2cmのところに保持できるように調節した。反応管の上端をふさいでいるこの黄銅製キャップには、Ni + NiO 混合粉末焼結体あるいはNiの小片(約1g)の添加用、および分析試料採取用のアルミナ管が1本取り付けられている。

このような状態のまま反応管内をロータリーポンプで真空中に引いた後、精製したアルゴンガスを流入した。このような操作を数回くり返して、反応管内をアルゴンガス雰囲気とした後昇温した。加熱は複ら管 SiC 抵抗発熱体により行ない、温度調節には、 $P_t - P_t \cdot 13 \text{ Rh}$ 熱電対と精密自動温度調節器または比例発振式温度調節計を用いた。ルツボ内の Ni が完全に溶けると、ルツボ直上に保持していた熱電対を入れたアルミナ保護管を液体 Ni 中へ浸漬し、試料温度を Ni の融点に対して補正した $P_t - P_t \cdot 13 \text{ Rh}$ 熱電対によって直接測定しながら所定の温度 (1733, 1783, 1833 K) になるように温度調節計を設定した。所定の温度で約 12 時間保持し炉全体が熱的安定状態になった後、熱電対用アルミナ保護管を反応管から取りはずし、そして安定化ジルコニアルツボと熔融試料側リード線とを液体 Ni 中へ浸漬し、起電力測定を開始した。

液体 Ni 中の酸素濃度は、Ni + NiO 混合粉末焼結体あるいは Ni の小片 (約 1 g) を適量添加することにより増減させた。酸素濃度の増減のさせ方については、(i) 低酸素濃度から高酸素濃度へ、(ii) 高酸素濃度から低酸素濃度へ、そして (iii) 酸素濃度の増減を交互にくり返す 3 つの方法が考えられるが、本研究では 1733, 1783 K における実験には (i)、(ii)、(iii) の 3 方法を適用し、1833 K における実験には 3 方法のなかで最も行ない易い (i) の方法のみを適用した。Ni + NiO あるいは Ni の添加後約 10~30 分経過して平衡起電力が得られると、液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度測定の場合と全く同じ方法により、分析用試料を採取した。この時、不透明石英管の先端が LaCrO_3 の近くに来るようにし、各分析用試料の採取位置を同一にした。また起電力を測定するときは、固体電解質を通しての酸素の漏れに起因した分極の影響を除去するため、安定化ジルコニアルツボを手で振動させた。

酸素分析および窒素分析は、液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度測定の場合と同じ要領で行なった。分析試料中の酸素濃度が 300 ppm 以下の場合には、切断した試料の真の重量を分析装置の設定重量よりも大きくすることによって分析精度を良くした。

セル (3-1) の起電力測定には、デジタル電圧計を用いた。測定される起電力が発熱体の電場の影響を受けていないことを、発熱体の電源スイッチを開閉することにより確認した。

3.4 実験結果

3.4.1 液体Ni中の酸素の飽和溶解度

本研究において得られた結果を $\log(\text{mass per cent O})-1/T$ 図として Fig 3-3 に示す。この図には、Wriedt and Chipman⁵⁾ と Bowers⁷⁾ の測定値も一緒に示されている。Wriedt and Chipman は NiO ルツボおよび NiO を内張りした MgO ルツボを用い、また Bowers は NiO ルツボおよび NiO を内張りしていない Al_2O_3 ルツボを用いて、NiO(s) と平衡している液体 Ni 中の酸素濃度を測定している。本研究結果は Wriedt and Chipman と Bowers の結果の間に存在しているが、注目すべき点は本研究結果が NiO ルツボを用いた Wriedt and Chipman の測定値と非常に良く一致していることである。本研究においては、実験終了後

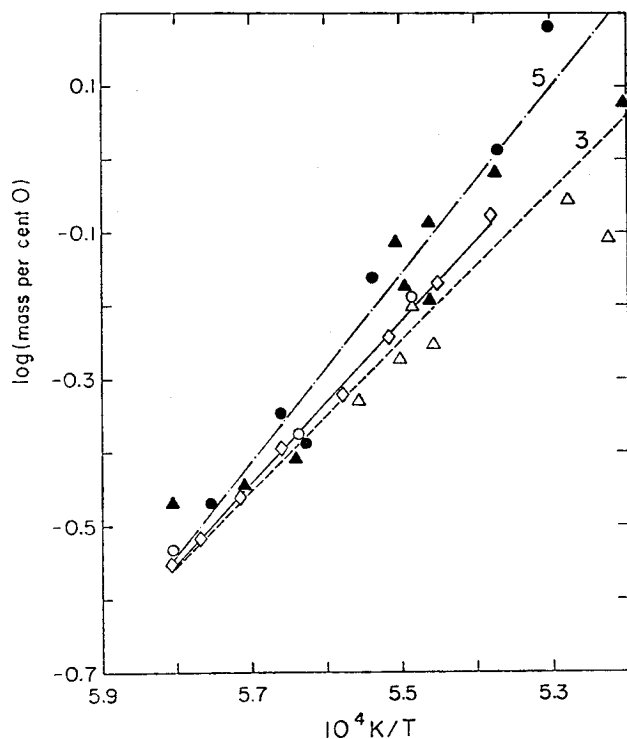


Fig.3-3 Solubility limit of oxygen in liquid Ni.

—◇—: this work; 5—: Bowers (●, NiO crucible; ▲, Al_2O_3 crucible); 3---: Wriedt and Chipman (○, NiO crucible; △, MgO crucible).

Al₂O₃ ルツボに内張りした NiO の第 2 番目の層の内側を X 線分析することにより、そこに Al₂O₃ および NiAl₂O₄ が存在していないことを確認した。これらの事実から、もし Al₂O₃ ルツボを NiO で厚く内張りするならば、NiAl₂O₄ 中の Al³⁺ の拡散係数が非常に小さいため、Al₂O₃ ルツボは NiO(s) と平衡している液体 Ni 中の酸素の真の飽和溶解度を減少させないと結論できる。

本研究において得られた各温度における液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度を Table 3-2 に示す。これらは、絶対温度の逆数に対して式 (3-6) または式 (3-7) のように表わされた。

$$\log(\text{mass per cent O}) \pm 0.009 = \frac{-(11030 \pm 220)}{(T/K)} + (5.847 \pm 0.123); (1722 \sim 1859 \text{ K})$$

..... (3-6)

$$\ln N_o \pm 0.020 = \frac{-(25080 \pm 480)}{(T/K)} + (9.960 \pm 0.269); (1722 \sim 1859 \text{ K})$$

..... (3-7)

Table 3-2 Solubility limit of oxygen in liquid Ni obtained in this work.

T/K	1722	1734	1750	1767
mass per cent O	0.2804	0.3046	0.3465	0.4033
T/K	1793	1813	1835	1859
mass per cent O	0.4771	0.5714	0.6781	0.8395

Table 3-3 に、本研究結果ならびに他の測定者による結果を一緒に示した。

Table 3-3 Solubility limit of oxygen in liquid Ni.
log(mass per cent O) = A/T + B

Reference	A/K	B	T/K
This work	-11030	5.847	1722 - 1859
5	-10270	5.40	1723 - 1964
7	-12830	6.90	1738 - 1925
8	-10580	5.433	1738 - 1973
9	-7750	4.06	1773 - 1973

3.4.2 液体 Ni 中の酸素の活量

Table 3-4 に 1733, 1783 および 1833Kにおけるセル (3-1) の起電力値とそれに対応

Table 3-4 E.m.f. of cell (3-1) and oxygen concentration in liquid Ni obtained in this work.

1833 K(A)		1783 K(B)		1733 K(C)	
E/mV	mass per cent O	E/mV	mass per cent O	E/mV	mass per cent O
Run 1		Run 4		Run 10	
65.51	0.2334	144.7	0.0555	24.01	0.2047
50.01	0.2842	54.96	0.1905	38.91	0.1566
37.18	0.3451	69.66	0.1541	45.72	0.1450
31.05	0.3828	34.20	0.2706	57.44	0.1242
23.27	0.4235	16.43	0.3350	62.39	0.1139
17.27	0.5040	7.50	0.3989	Run 11	
Run 2		Run 5		121.3	0.0505
246.0	0.0226	177.3	0.0348	99.80	0.0676
218.5	0.0317	168.0	0.0405	Run 12	
194.4	0.0435	157.0	0.0481	188.3	0.0207
184.0	0.0491	146.1	0.0539	164.2	0.0270
Run 3		138.3	0.0599	155.7	0.0313
266.0	0.0205	129.2	0.0677	148.8	0.0350
233.0	0.0280	120.2	0.0775	140.1	0.0392
210.3	0.0341	95.37	0.1091	135.1	0.0423
		80.95	0.1320	131.8	0.0431
		63.35	0.1723	124.7	0.0484
		Run 6		122.0	0.0484
		78.27	0.1323	98.35	0.0695
		83.70	0.1266	94.48	0.0741
		85.06	0.1216	70.30	0.1076
		74.90	0.1435	66.75	0.1118
		68.30	0.1536	Run 13	
		60.30	0.1756	11.56	0.2144
		58.53	0.1810	10.67	0.2162
		48.17	0.2117	23.61	0.2082
		38.05	0.2382	Run 14	
		35.20	0.2471	11.13	0.2455
		30.36	0.2669	18.35	0.2284
		22.20	0.2878	22.86	0.2054
		17.28	0.3225	21.65	0.2123
		Run 7		18.10	0.2216
		26.00	0.2894	12.67	0.2334
		Run 8		Run 15	
		53.60	0.1945	260.5	0.0096
		46.25	0.2190	244.3	0.0110
		63.00	0.1714	219.3	0.0136
		66.55	0.1623	198.8	0.0172
		35.56	0.2649	165.0	0.0283
		16.86	0.3403	129.1	0.0448
		6.35	0.3865	118.7	0.0521
		4.45	0.4083	85.05	0.0828
		Run 9		73.20	0.0984
		282.5	0.0110	43.27	0.1482
		270.5	0.0120	29.67	0.1944
		251.1	0.0144		
		237.0	0.0170		
		223.5	0.0198		
		211.8	0.0223		
		197.0	0.0283		
		186.6	0.0318		
		175.5	0.0362		
		111.9	0.0837		
		84.55	0.1205		

した酸素濃度の値を示し、 E と $\ln N_O$ との間の関係を Fig. 3-4 に示す。各温度において実験の再現性は非常に良く、このことから本研究のような実験方法によって得られるデータは、液体金属中の酸素濃度の増減のさせ方に依存しないことが分る。つまり本研究において得られたセル (3-1) の起電力と酸素濃度とはどちらも平衡状態における値であり、液体 Ni 中の酸素濃度を变化させた後、平衡起電力が得られるまでの時間が 10~30 分と比較的早いことを考慮すると、本実験条件下では気相として存在するアルゴンガスは、液体 Ni 中の酸素の活量つまり酸素濃度にほとんど影響を及ぼさないと考えられる。酸素濃度の増減のさせ方としては、前述の 3 つの方法のうち低酸素濃度から高酸素濃度へ増加させる方法 (i) が最も行ない易いので、本研究で用いた実験方法を他の液体金属あるいは合金中の酸素の活量測定に適用する場合は、(i) の増加法のみで十分であると言える。

セル (3-1) の参照電極には $Ni(l) + NiO(s)$ を使用しているため、式 (3-7) によって与えられる酸素濃度に対応したセル (3-1) の起電力は理論的に零となる。それゆえ 1733, 1783, および 1833 K における酸素の飽和溶解度測定の結果も Fig. 3-4 に星印として示した。液体 Ni を Al_2O_3 ルツボに入れておく限り、いくら液体 Ni 中の酸素濃度を増加させても NiO に対する Al_2O_3 の溶解度が無視できないため、セル (3-1) の起電力は零にはならない。つまり Al_2O_3 ルツボを用いて測定することができる液体 Ni 中の最高酸素濃度は、 Al_2O_3 ルツボを NiO で内張りしない限り、 $NiO(s) + NiAl_2O_4(s)$ と共存する液体 Ni 中の酸素濃度に等しい。第 6 章において明らかにされるように、Table 3-4 に示した測定値はすべて、 Al_2O_3 ルツボを用いて測定することができる範囲内に入っている。

Fig. 3-4 より液体 Ni 中の酸素は、飽和溶解度までは Henry の法則に従わないことが分る。しかしながら比較的低い酸素濃度においては、実験誤差の範囲内で Henry の法則に従うと見なすことのできる領域も存在し、緒言のところで述べた 3 つの酸素濃度領域における実験が、液体金属-酸素系を熱力学的に研究する場合実に適切なものであることが分る。ところで Henry の法則は極限法則であり、酸素濃度が低くなればなる程より厳密に成立するようになると考えられる。しかしこの図から分るように、液体 Ni 中の酸素は、その濃度が極端に低くなると Henry の法則から負に偏倚する。高酸素濃度において Henry の法則から負に偏倚するのは、酸素自身による相互作用のためであるが、極低酸素濃度における Henry の法則からの負の偏倚は、先にも述べたように極限法則と

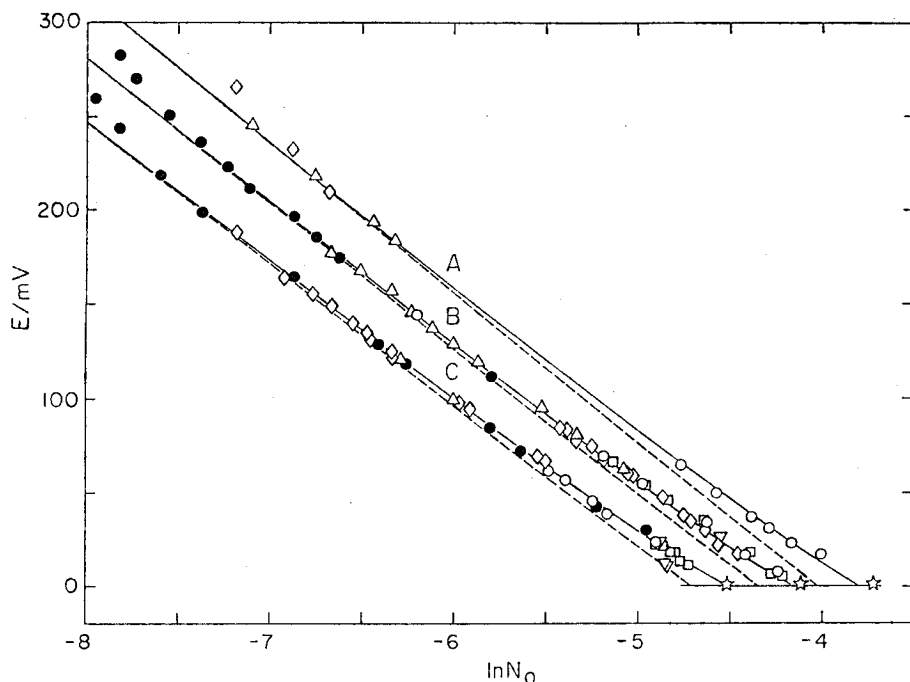


Fig.3-4 The variation of E with $\ln N_O$.

A : 1833 K; B : 1783 K; C : 1733 K; ☆ : values at 1833, 1783, 1733 K determined from oxygen solubility measurements.

して成立すべき Henry の法則に矛盾している。このような現象は、本研究において調べられた Ni-O系のみならず Cu-O系においても Pluschkell and Engell²⁰⁾、Wilder²¹⁾、Kozukaら²²⁾、Janke and Fischer²³⁾の測定結果にも見出すことができる。その原因についてはまだ明確なことは分らないが、実験に用いたルツボ材の液体金属中への溶解度も原因の一部であろうと考えられる。たとえばアルミナルツボを用いた場合、液体金属中の酸素濃度が低くなると、それに応じて液体金属中のアルミニウム濃度が溶解度積に見合った量だけ増加し、酸素の活量を低下させるとようなことも考えられるからである。

式(3-3)に基づいて $\ln \gamma_O$ の N_O に対する依存性を調べるため、各温度における $[E + (RT/2F) \ln N_O]$ と N_O の関係を Fig. 3-5 に示す。この図には、低酸素濃度において Henry の法則から負に偏倚するデータは示していない。Fig. 3-4 ばかりでなくこの図からも、酸素の活量測定の再現性が非常に良く、さらに酸素の飽和溶解度測定の結果が酸素の活量測定の結果の

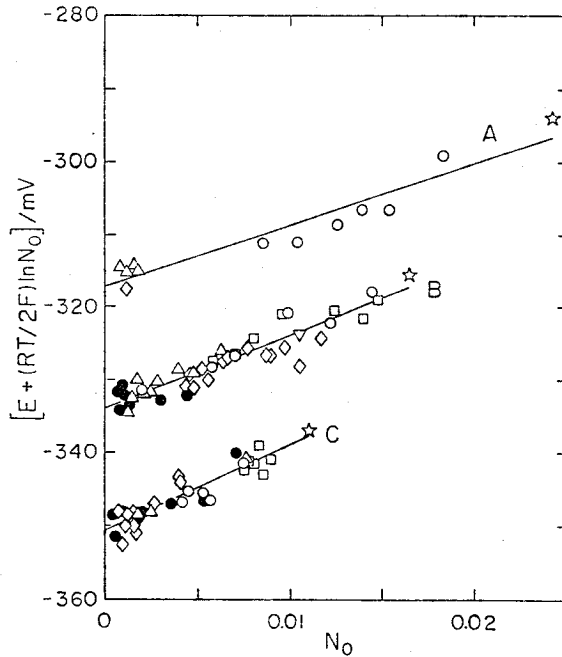


Fig.3-5 The variation of $[E + (RT/2F)\ln N_O]$ with N_O .
 A : 1833 K; B : 1783 K; C : 1733 K; ☆ : values at 1833, 1783, 1733 K determined from oxygen solubility measurements.

合理的な延長上に存在していることが分る。また Fig. 3-5 は、液体 Ni 中の酸素はその濃度が増加するにつれて Henry の法則から負に偏倚し、 $[E + (RT/2F)\ln N_O]$ が各温度において N_O の 1 次式によって十分精度良く表わされることをも示している。したがって本研究結果は、各温度においてそれぞれ式 (3-8) ~ (3-10) によって表わされた。

$$E/\text{mV} \pm 1.5 = -74.669 \ln N_O + (1185 \pm 82) N_O - (350.8 \pm 0.4); 1733 \text{ K} \cdots (3-8)$$

$$E/\text{mV} \pm 1.6 = -76.823 \ln N_O + (1015 \pm 55) N_O - (334.1 \pm 0.4); 1783 \text{ K} \cdots (3-9)$$

$$E/\text{mV} \pm 2.1 = -78.978 \ln N_O + (859 \pm 80) N_O - (317.3 \pm 1.0); 1833 \text{ K} \cdots (3-10)$$

Fig. 3-4 および Fig. 3-5 に示した曲線と実線は、式 (3-8) ~ (3-10) に基づいている。また Fig. 3-4 に示した破線は、各温度における Henry の法則 (つまり式 (3-8) ~ (3-10) から N_O の 1 次項 $-(RT/2F)\epsilon_O^0$ を取り除いた式) を表わしている。式 (3-3) に示した酸素の自己相互作用係数のうち 2 次以上の項を省略した理由については、考察のところで統計的諸量

を用いて詳細に説明する。

式(3-8)～(3-10)を式(3-3)と対照することにより、液体Ni中の酸素の無限希薄における活量係数 γ_o° 、酸素の溶解の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ(O)$ 、および酸素の1次の自己相互作用係数 ε_o° を決定することができる。これらの値は各温度において、

$$\begin{aligned} & (\gamma_o^\circ, \Delta G^\circ(O)/\text{J mol}^{-1}, \varepsilon_o^\circ, T/\text{K}) \\ & = (0.249 \pm 0.03, -86370 \pm 190, -15.9 \pm 1.1, 1733) \\ & = (0.287 \pm 0.03, -86800 \pm 190, -13.2 \pm 0.7, 1783) \\ & = (0.326 \pm 0.04, -87260 \pm 310, -10.9 \pm 1.0, 1833) \end{aligned}$$

となった。

本研究において得られた反応式(3-4)の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ(O)$ と温度の関係を Fig. 3-6 に示す。この図の中に、起電力法 (Fischer and Ackermann¹⁵⁾、

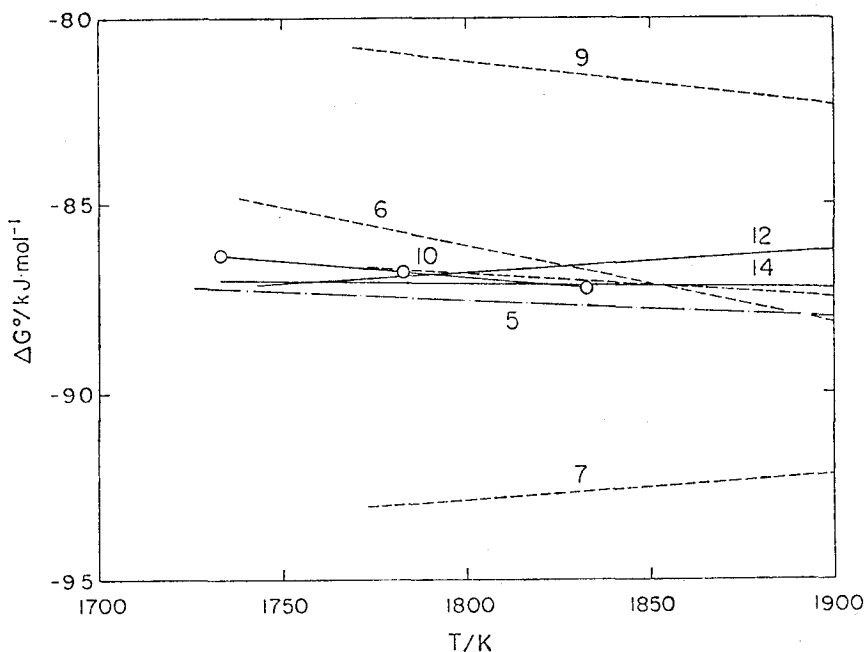


Fig.3-6 Standard Gibbs energy of solution of oxygen in liquid Ni. —○— : this work; — : E.M.F.; --- : $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$; -.- : CO/CO_2 ; 5, Bowers; 6, Tankins et al.; 7, Belov et al.; 9, Wriedt and Chipman; 10, Averin et al.; 12, Fischer and Ackermann; 14, Janke.

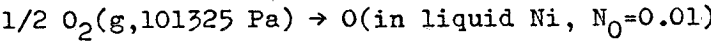
Janke¹⁶⁾)、あるいは $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Tankins ら⁸⁾、Belov ら⁹⁾、Wriedt and Chipman¹¹⁾、Averin ら¹²⁾)、 CO/CO_2 (Bowers⁷⁾) ガス平衡法を用いた他の研究者による測定結果も一緒に示した。本研究結果は $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ガス平衡法を用いた Averin ら¹²⁾、あるいは起電力法を用いた Janke¹⁶⁾ の結果と良く一致していることが分る。本研究結果は、最小 2 乗法により次のように表わされた。

$$\Delta G^\circ(\text{O})/\text{J mol}^{-1} \pm 240 = -(70940 \pm 6100) - (8.90 \pm 3.43) (\text{T/K}) ; (1733 \sim 1833 \text{ K})$$

..... (3-11)

Table 3-5 に式 (3-11) および他の文献値を示す。この表より、酸素が液体 Ni 中へ溶解する

Table 3-5 Standard Gibbs energy of solution of oxygen in liquid Ni.



$$\Delta G^\circ(\text{O}) = \Delta H^\circ(\text{O}) - T\Delta S^\circ(\text{O})$$

Reference	$\Delta H^\circ(\text{O})$	$\Delta S^\circ(\text{O})$	T	Experimental method
	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	K	
This work	-70.94	8.90	1733 - 1833	E.M.F.
11	-59.83	11.84	1769 - 1973	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$
12	-75.58	6.28	1773 - 1973	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$
7	-79.73	4.35	1726 - 1970	CO/CO_2
8	-49.87	20.13	1738 - 1973	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$
15	-97.36	-5.85	1743 - 1933	E.M.F.
9	-104.97	-6.73	1773 - 1973	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$
16	-85.25	1.04	1733 - 1948	E.M.F.
17	-81.8	2.8	1773 - 1873	E.M.F.

時の標準エントロピー変化 $\Delta S^\circ(\text{O})$ は正であると結論することができる。

本研究において求められた液体 Ni 中の酸素の 1 次の自己相互作用係数 ϵ_0° と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係を Fig. 3-7 に示す。この図より、 ϵ_0° の絶対値は温度が増加するにつれて小さくなるという一般法則を本研究結果が満足していることが分る。図中の実線は、次に示す式に基づいて描かれている。

$$\epsilon_0^\circ \pm 1.0 = \frac{-(158900 \pm 46700)}{(\text{T/K})} + (75.8 \pm 26.2) ; (1733 \sim 1833 \text{ K})$$

..... (3-12)

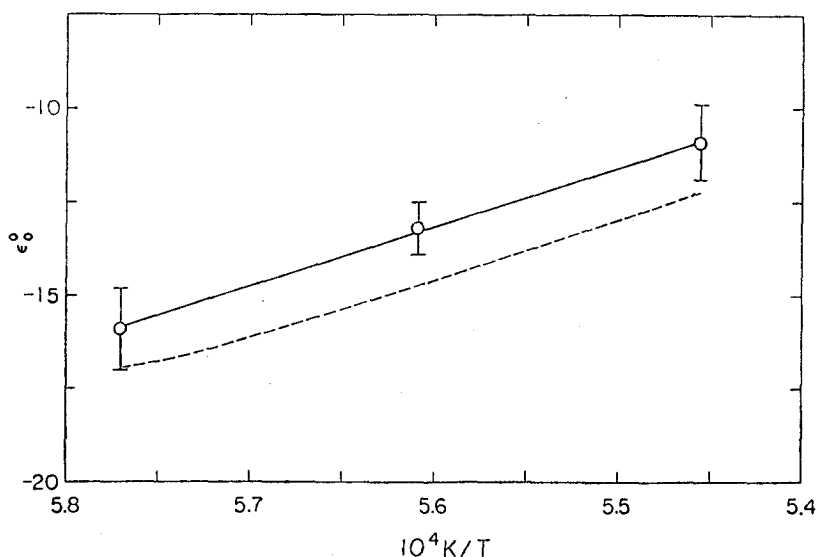


Fig.3-7 The variation of ϵ_0^0 with $1/T$.

—○—: equation (3-12); --- : equation (3-21).

3.5 考 察

(1) 液体金属中の酸素の活量を測定するための実験方法

式(3-3)より明らかなように、セル(3-1)の起電力 E は T と N_O の関数であるから、 E を T と N_O に回帰させる方法として実験的に次の3つの方法が考えられる。

- (i) N_O を一定にして E を T のみに回帰させる方法
- (ii) T を一定にして E を N_O のみに回帰させる方法
- (iii) E を T と N_O の両方に同時に回帰させる方法

本研究においても方法(i)による実験を行なってみたが、起電力の温度依存性 $\Delta E/\Delta T$ が測定時間とともに変化して E と T の直線性が悪く、また式(3-8)～(3-10)において N_O をある一定値に固定することによって得られた $\Delta E/\Delta T$ と実際に得られた値とはかなり異なっていた。このことより、本研究に用いた実験装置では温度を変化させた場合、気相あるいはアルミナルツボ—液体Ni界面に生成した $NiAl_2O_4$ を通して、液体Ni中の酸素濃度が変化すると考えられる。つまり N_O が一定という条件が常に満足されているとは限らないので、実験方法としては不適当と思われる。し

かし、液体金属に対する気相の量および液体金属と気相の界面積をできるだけ小さくし、外側を空気参照電極とした細長い安定化ジルコニア管の内側に金属試料を入れるようにしたセルを用いれば、この実験方法も十分適用できると考えられる。ただしこの場合には、一定に保たれるべき N_0 の値を電量滴定法により決定しなければならないであろう。

方法 (ii) については、温度を一定に保つ操作が比較的容易であり、また液体金属中の酸素濃度の増減のさせ方が実験結果に影響を及ぼさないので、各種液体金属および合金中の酸素の活量測定に適用し得る実験方法と考えられる。事実、液体金属-酸素系に対する起電力法を用いた実験には、ほとんどこの方法が適用されている。

方法 (iii) については、酸素濃度や温度を常に一定に保つ必要はないが独立変数が2つあるため、非常に多くの実験条件下で測定を行なわねばならない。しかも重回帰となるため取り扱いが煩雑であるばかりでなく、起電力 E の酸素濃度 N_0 と温度 T による構造模型を仮定しにくいといった欠点がある。

したがって本研究に用いたような実験装置では、方法 (ii) によりいくつかの温度において得られた E と N_0 との関係式中の各係数を T に回帰させ、 E を N_0 と T の関数として決定する方法が最も良いと思われる。

(2) 酸素分析の誤差

LECOの酸素分析装置が1つの試料についてある分析値を示し、そしてこの分析値から決定された本研究結果としての酸素濃度が有する誤差は、次に示す各過程における誤差の総和である；

① 分析試料の採取、② 分析試料の研磨・切断および重量測定、③ 標準試料による、④ LECOの酸素分析装置の補正、⑤ 分析試料に対する分析装置の設定重量、⑥ 分析。一般に液体金属が凝固する時には、溶解ガスを放出するため、サンプリング法によって得た試料の分析値は真の値よりもいくらか小さいと考えられる。しかしながら $\text{Cu}-\text{O}$ 系におけるサンプリング法による酸素の活量測定の結果と、酸素分析を必要としない電量滴定法による結果とがよく一致しているという事実から判断して、本研究においても①の誤差は他の誤差に比べて無視できると考えられる。②の誤差はほとんど重量測定の際の誤差 $\Delta(W)$ である。なぜならば、研磨方法についてはマイクロカッターのみで研磨した試料とフッ化水素酸を用いて試料表面に付着した石英を除去した後、エメリー紙で研磨した試

料の分析値を比較したところ、両者が分析誤差内で一致したからである。また分析試料の切断箇所についても、1つの試料について両端から約1cm切り捨てた中央部より得た4個の試料を分析することにより、それらの値が誤差の範囲内で一致することを数種類の試料について確認したからである。標準試料には45, 195, 581 ppmからなる3種類の試料を用い、LECOの酸素分析装置が約100, 300, 600, 1000 ppmの分析値を示すように、標準試料の真の重量と分析装置の設定重量との比(約2:1)を決めて分析装置の補正を行なった。よって③および④の誤差は、各標準試料が有する誤差の平均値の約2倍 $\Delta(O)_s$ と補正直線がもつ誤差(標準偏差) $\Delta(O)_\sigma$ の和として与えられる。3種類の標準試料の異なった分析方法による分析値の標準偏差がそれぞれ ± 5 , ± 5 , ± 11 ppmであることから、 $\Delta(O)_s = \pm 14$ ppmとなる。また各補正直線の標準偏差の平均値は、 $\Delta(O)_\sigma = \pm 4$ ppmであった。⑤自身の誤差については考慮する必要がないが、分析試料に対する設定重量 W^* と分析試料の真の重量 W との比の値を③および④の誤差の和に掛けた値が、全体の誤差になる。⑥の誤差は、③および④の誤差に含まれる。

以上より本研究における酸素分析誤差 $\Sigma \Delta(O)$ は次のように表わされる。

$$\Sigma \Delta(O) = \frac{W^*}{W + \Delta(W)} \{ \Delta(O)_s + \Delta(O)_\sigma \} \quad \dots\dots\dots (3-13)$$

$$W^* = 0.300 \sim 0.699 \text{ g}$$

$$W = 0.0600 \sim 0.8000 \text{ g}$$

$$\Delta(W) \leq \pm 0.001 \text{ g}$$

$$\Delta(O)_s = \pm 14 \text{ ppm}$$

$$\Delta(O)_\sigma = \pm 4 \text{ ppm}$$

式(3-13)において、 $\Sigma \Delta(O)$ に及ぼす $\Delta(W)$ の影響は無視できることが分る。1000 ppm以下の酸素濃度を分析する場合は、分析精度を良くするため $W \geq W^*$ とし、1000 ppm以上の酸素濃度を分析する場合は、LECOの酸素分析装置に表示される分析値を1000 ppm以下にするため $W < W^*$ とした。よって本研究において決定した酸素濃度は、その値が大きい程大きな絶対誤差をもち、 $7 \text{ ppm} \leq |\Sigma \Delta(O)| \leq 210 \text{ ppm}$ であった。

(3) Taylor 級数展開における項数の決定

一般に液体金属中の酸素の活量係数は、次に示すように Taylor 級数によって表わすことができるので、

$$\ln \gamma_o = \ln \gamma_o^o + \epsilon_o^o N_o + \rho_o^o N_o^2 + \cdots \quad (3-14)$$

$\ln \gamma_o^o$ 、 ϵ_o^o 、 ρ_o^o 等は $\ln \gamma_o$ の N_o^j ($j = 1, 2, \cdots, m$) に対する重回帰分析によって求めることができる。それゆえ、式 (3-14) を基礎としたこのような解析方法を用いて、多くの研究者が

$\ln \gamma_o^o$ 、 ϵ_o^o 等を計算し、その結果に基づいて酸素がその液体金属中で Henry の法則に従うかどうかを判断している。しかしながら、この解析方法は実験値の式 (3-14) へのあてはめにすぎず、数字の遊びに終わってしまう危険性を含んでいる。したがってこの解析方法を用いてデータ処理を行なう前に、得られた実験値が重回帰分析を適用するに十分なだけの精度をもっているかどうかを検査されねばならない。さらにもし重回帰分析の適用が可能であるならば、実験精度に応じた m の最適値が、次の 2 つの条件を満足するように決定されねばならない；(i) 実験値と回帰推定値との残差平方和が m に関して第 1 番目の極小値となる、(ii) 重回帰分析から得られた各温度における偏回帰係数が、それらの熱力学的温度依存性（たとえば $\ln \gamma_o^o$ あるいは ϵ_o^o は比較的狭い温度範囲においては、絶対温度の逆数に比例する）を満足する。このような目的のためには、式 (3-14) に基づいた解析方法は不適当である。

しかし、 $\ln \gamma_o$ の代わりにセル (3-1) の起電力 E を重回帰分析の新しい従属変数として採用するならば、 $\ln N_o$ の偏回帰係数が理論的に $-RT/2F$ に等しいということばかりでなく統計学的諸量をも用いて、 m の最適値を決定することができる。さらに m の最適値を決定する際に、固体電解質中の酸素イオン輸率が 1 と近似できしかも固体電解質を通しての酸素の漏れの影響も無視できるといふ実験条件を、本研究において得られた実験値が満足しているかどうかということをも調べるができる。

E の重回帰モデルが式 (3-15) のように書けるとき、最小 2 乗法に基づいた E の最良不偏推定値 E^* は式 (3-16) のように書くことができる。

$$E_\alpha = \beta_0 + \beta_{1\alpha} X_{1\alpha} + \beta_2 X_{2\alpha} + \cdots + \beta_P X_{P\alpha} + \epsilon_\alpha \quad (\alpha = 1, 2, \cdots, n \geq P+1) \quad (3-15)$$

$$E_{\alpha}^* = b_0 + b_1 X_{1\alpha} + b_2 X_{2\alpha} + \cdots + b_p X_{p\alpha} \quad (\alpha = 1, 2, \cdots, n \geq p+1) \quad (3-16)$$

ここで $\beta_1 = -RT/2F$ 、 $X_1 = \ln N_0$ 、 $X_P = N_0^{P-1} = N_0^m$ ($P = 2, 3, \cdots, P$; $m = 1, 2, \cdots, m$) であり、 ε_{α} については第 2 章において詳しく説明した通りである。このとき E_{α} および b_i ($i = 0, 1, 2, \cdots, p$) の分散は、式 (2-13) ~ (2-15) によって与えられる。式 (2-13) ~ (2-15) から分るように、 E を推定するための精度は、 σ^2 と $S^{ii'}$ が小さいほど良い。したがって σ^2 と $S^{ii'}$ 、および b_1 とその理論値 $\beta_1 (= -RT/2F)$ との差ができるだけ小さくなるように、さらにまた各温度における b_i ($i = 0, 1, 2, \cdots, p$) がそれらの熱力学的温度依存性を満足するように、実験データを処理しなければならない。

Table 3-6 に液体 Ni-O 系の測定結果に対する $m = 0, 1, 2$ つまり $P = 1, 2, 3$ の場合の統計学的諸量を示す。この表から次のことが分る。

- (a) b_1 と $\beta_1 (= -RT/2F)$ との差は m とともに小さくなる。
- (b) σ^2 は $m = 1$ の時に第 1 番目の極小値となる。
- (c) 式 (2-14)、(2-15) によって与えられる b_i ($i = 0, 1, 2, \cdots, P$) の分散は m とともに大きくなる。

Table 3-6 Statistical quantities obtained by multiple regression analysis.

T/K	1833	1833	1833	1783	1783	1783	1733	1733	1733
m	0	1	2	0	1	2	0	1	2
β_1	-79.0	-79.0	-79.0	-76.8	-76.8	-76.8	-74.7	-74.7	-74.7
b_1	-74.3	-82.6	-78.1	-72.2	-77.5	-77.1	-70.8	-75.2	-75.3
b_2		1410	-60.3		1130	961		1340	1410
b_3			36800			6860			-4470
b_0	-285	-342	-310	-303	-338	-336	-324	-355	-356
σ^2	16.4	2.12	2.99	5.77	2.49	2.54	9.75	2.16	2.22
S^{11}	5.64×10^{-2}	5.37×10^{-1}	3.85	3.09×10^{-2}	2.20×10^{-1}	1.15	3.83×10^{-2}	3.51×10^{-1}	1.36
S^{22}		1.38×10^4	3.66×10^5		8.72×10^3	2.12×10^5		2.92×10^4	5.42×10^5
S^{33}			2.19×10^8			3.26×10^8			2.01×10^9
S^{12}		-8.16×10	-1.16×10^3		-4.06×10	-4.75×10^2		-9.55×10	-8.13×10^2
S^{13}			2.70×10^4			1.74×10^4			4.50×10^4
S^{23}			-8.78×10^6			-8.14×10^6			-3.21×10^7

(a)は本研究が正しい実験条件下で行なわれたことばかりでなく、液体 Ni 中の酸素原子間に相互作用が存在することを示唆している。(b)は $m = 1$ の場合の回帰モデルによって、 E が最も精度良く推定され得ることを示している。そして(c)は回帰分析によって決定された各熱力学的諸量の精度が、 m とともに悪くなることを意味している。それゆえ、本研究において得られた測定値に対する m の最適値は 1 であることが分る。 $m = 1$ 、 $\beta_1 = -RT/2F$ とした回帰モデルによって決定された各温度 (1733, 1783, 1833 K) における熱力学的諸量 $\Delta G^\circ(O)$ 、 ϵ_0° がそれらの熱力学的温度依存性を満足していることは、Fig. 3-6 および Fig. 3-7 より明らかである。

(4) 液体 Ni 中の酸素の 1 次の自己相互作用係数

Sakao and Sano²⁴⁾、Averin ら²⁵⁾、Floridis and Chipman²⁶⁾、Young²⁷⁾、Jacob and Jeffes²⁸⁾、Kulkarni²⁹⁾、Sigworth and Elliott³⁰⁾ らは、液体 Fe あるいは液体 Cu 中の酸素は Henry の法則から負に偏倚し、そしてその偏倚の大きさは酸素の 1 次の自己相互作用係数により定量的に表わすことができると報告している。それゆえ彼らの報告ならびに本研究結果を考慮すると液体金属中の酸素が Henry の法則に従わない時、比較的大きな酸素の飽和溶解度をもった金属においてさえも、実験誤差内で Henry の法則からの偏倚の大きさを酸素の 1 次の自己相互作用係数のみで表わすことができると言えるであろう。

この結論は、液体金属中の酸素の 1 次の自己相互作用係数が緒言において述べた酸素濃度領域(c)におけるめんどろな実験を行なわなくても、(a)および(b)における実験だけから決定できることを意味している。(a)および(b)における実験からそれぞれ得られた酸素の溶解の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ(O)$ と酸素の飽和溶解度 N_O^* を式 (3-3) に代入し、 N_O^* には $E = 0$ が対応していることに注意すると、 ϵ_0° は次のように表わすことができる。

$$\epsilon_0^\circ = \frac{\ln \{ P^e(O_2)/P^o \}^{1/2} - \ln(100 N_O^*) - \Delta G^\circ(O)/RT}{N_O^*} \quad \dots\dots (3-20)$$

Fig. 3-7 に示した破曲線は、式 (3-7)、(3-11) を式 (3-20) に代入して得られた式 (3-21) に基づいて描かれている。

$$\epsilon_0^\circ = \frac{3484/(T/K) - 2.197}{\exp \{ -25080/(T/K) + 9.960 \}}; \quad (1733 \sim 1833 \text{ K}) \quad \dots\dots (3-21)$$

この図より、式 (3-12) と式 (3-21) が誤差の範囲内で一致していることが分る。この一致は

本研究において得られた測定値がすべて矛盾していないことを示すとともに、酸素を含んだ液体金属あるいは合金中へのルツボ材の溶解度が比較的大きく液体金属あるいは合金中の酸素の活量がそれによって影響を受けるような場合には、(a)、(b)における実験から決定した ϵ_0^0 の方が(c)における測定値を含んだデータから決定した ϵ_0^0 よりも信頼できることをも示している。なぜならば、(a)における実験では液体試料中の酸素濃度が極端に低くならない限りルツボ材の溶解度は無視でき、(b)における実験でもルツボの内側に酸化物を内張りすることによってルツボ材の影響を除去することができるが、(c)における実験ではその影響を除去することができないからである。

(5) $\Delta \epsilon(\text{NiO})$ の評価

本研究において得られた液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度 N_0^* および 1 次の自己相互作用係数 ϵ_0^0 を用いると、第 2 章における $\Delta \epsilon(\text{NiO})$ の値を次式に従い評価することができる。

$$\begin{aligned}\Delta \epsilon(\text{NiO}) &= RT \ln a_{\text{Ni}} \\ &= RT \left\{ (1 + \epsilon_0^0) \ln(1 - N_0^*) + \epsilon_0^0 N_0^* \right\} \quad \cdots \cdots (3-22)\end{aligned}$$

Fig. 3-8 に $\Delta \epsilon(\text{NiO})$ と T の関係を示す。図中の直線は、 $\Delta \epsilon(\text{NiO})$ を T に 1 次回帰すること

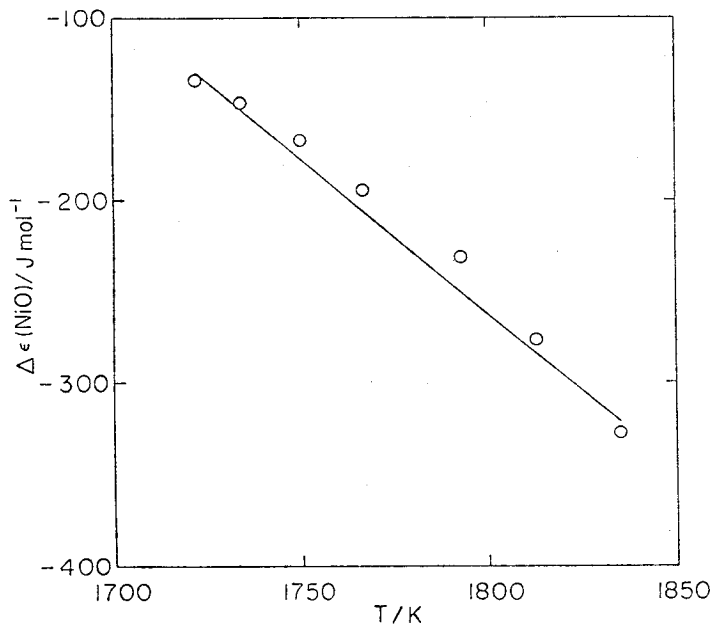


Fig.3-8 The variation of $\Delta \epsilon(\text{NiO})$ with T.

とにより決定され、次のように表わされた。

$$\Delta \varepsilon (\text{NiO}) / \text{J mol}^{-1} \pm 10 = (2780 \pm 170) - (1.69 \pm 0.10) (T/\text{K}) ; (1722 \sim 1835 \text{ K})$$

..... (3-23)

式 (3-23) を第 2 章で求めた 1722~1823 K における $\Delta G (\text{NiO})$ と組み合わせることにより、NiO の標準生成自由エネルギーとして次式を得た。

$$\Delta_f G^\circ (\text{NiO}, 1726 \sim 1823 \text{ K}) / \text{J mol}^{-1} \pm 100 = -(247700 \pm 2100) + (92.25 \pm 1.18) (T/\text{K})$$

..... (3-24)

3.6 結 言

液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度を NiO(s) と平衡させた液体 Ni 中の酸素濃度を測定することにより決定した。また液体 Ni 中の酸素の活量を Ni(l) + NiO(s) を参照電極とし CaO で安定化されたジルコニア固体電解質を用いた起電力法により測定した。得られた結果を以下に示す。

$$\log (\text{mass per cent O}) \pm 0.009 = \frac{-(11030 \pm 220)}{(T/\text{K})} + (5.847 \pm 0.123) ; (1722 \sim 1859 \text{ K})$$

$$\ln N_{\text{O}} \pm 0.020 = \frac{-(25080 \pm 480)}{(T/\text{K})} + (9.960 \pm 0.269) ; (1722 \sim 1859 \text{ K})$$

$$\text{Pt} \cdot \text{LaCrO}_3 / \text{O (in liquid Ni)} / \text{ZrO}_2 + \text{CaO} / \text{Ni(l), NiO(s)} / \text{LaCrO}_3 \cdot \text{Pt}$$

$$E / \text{mV} \pm 1.5 = -74.669 \ln N_{\text{O}} \pm (1185 \pm 82) N_{\text{O}} - (350.8 \pm 0.4) ; 1733 \text{ K}$$

$$E / \text{mV} \pm 1.6 = -76.823 \ln N_{\text{O}} \pm (1015 \pm 55) N_{\text{O}} - (334.1 \pm 0.4) ; 1783 \text{ K}$$

$$E / \text{mV} \pm 2.1 = -78.978 \ln N_{\text{O}} \pm (859 \pm 80) N_{\text{O}} - (317.3 \pm 1.0) ; 1833 \text{ K}$$

上の 3 式より、酸素が液体 Ni 中へ溶解するときの標準自由エネルギー変化、および液体 Ni 中の酸素の 1 次の自己相互作用係数として次のような値を得た。

T/K	$\Delta G^\circ(\text{O}) / \text{J mol}^{-1}$	$\varepsilon_{\text{O}}^\circ$	γ_{O}°
1733	-86370 ± 190	-15.9 ± 1.1	0.249 ± 0.03
1783	-86800 ± 190	-13.2 ± 0.7	0.287 ± 0.03
1833	-87260 ± 310	-10.9 ± 1.0	0.326 ± 0.04

$$\Delta G^{\circ}(\text{O})/\text{J mol}^{-1} \pm 240 = -(70940 \pm 6100) - (8.90 \pm 3.43) (T/\text{K}) ; (1733 \sim 1833\text{K})$$

$$\varepsilon_{\text{O}}^{\circ} \pm 1.0 = \frac{-(158900 \pm 46700)}{(T/\text{K})} + (75.8 \pm 26.2) ; (1733 \sim 1833\text{K})$$

また本研究結果を用いて $\Delta \varepsilon (\text{NiO})$ を評価することにより、Ni の融点以上における $\Delta_f G^{\circ}(\text{NiO})$ を決定した。

$$\Delta_f G^{\circ} (\text{NiO}, 1726 \sim 1823 \text{ K})/\text{J mol}^{-1} \pm 100 = -(247700 \pm 2100) + (92.25 \pm 1.18) (T/\text{K})$$

REFERENCES

- 1) W.A.Fischer and A.Hoffmann: Arch. Eisenhüttw.,28(1957),739.
- 2) For example; W.A.Fischer and W.Ackermann: Arch. Eisenhüttw.,
36(1965),643.; 695. H.Rickert and H.wagner: Electrochem.
Acta,11(1966),83.
- 3) P.D.Merica and R.G.Waltenberg: Trans. AIME,71(1925),709.
- 4) F.R.Hensel and J.A.Scott: Trans. AIME,104(1933),139.
- 5) H.A.Wriedt and J.Chipman: Trans. AIME,203(1955),477.
- 6) A.M.Samarin and V.P.Fedotov: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd.
Tekhn. Nauk,6(1956),119.
- 7) J.E.Bowers: J. Inst. Met.,90(1961/62),321.
- 8) E.S.Tankins, N.A.Gokcen, and G.R.Belton: Trans. TMS'AIME,
230(1964),820.
- 9) B.F.Belov, J.A.Novochatskiy, and Yu.A.Lobanov: Izv. Akad.
Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk,3(1967),53.
- 10) R.Lindner: in Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic
Energy,20(1958),116.
- 11) H.A.Wriedt and J.Chipman: Trans. AIME,206(1956),1195.
- 12) V.V.Averin, A.Yu.Polyakov, and A.M.Samarin: Izv. Akad.
Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk,8(1957),120.
- 13) H.Schenck, E.Steinmetz, and P.C.Rhee: Arch. Eisenhüttw.,
40(1969),619.
- 14) H.Sakao and K.Sano: J. Japan Inst. Met.,26(1962),30.
- 15) W.A.Fischer and W.Ackermann: Arch. Eisenhüttw.,37(1966),
43.
- 16) D.Janke: Z. Metallkde.,69(1978),302.
- 17) M.Iwase, S.Miki, and T.Mori: J. Chem. Thermody.,11(1979),
307.
- 18) C.Wagner: "Thermodynamics of Alloys",Addison-Wesley,
Reading,Massachusetts,(1962).
- 19) C.H.P.Lupis and J.F.Elliott: Acta Met.,14(1966),529.
- 20) W.Pluschkell and H.-J.Engell: Z. Metallkde.,56(1965),450.

- 21) T.C.Wilder: Trans. TMS-AIME,236(1966),1035.
- 22) Z.Kozuka, K.Suzuki, T.Oishi, and J.Moriyama: J. Japan Inst. Met.,32(1968),1132.
- 23) D.Janke and W.A.Fischer: Metall,29(1975),1189.
- 24) K.Sano and H.Sakao: J. Japan Inst. Met.,19(1955),435.
- 25) V.V.Averin, A.Yu.Polyakov, and A.M.Samarin: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk,3(1955),90.
- 26) T.P.Floridis and J.Chipman: Trans. TMS-AIME,212(1958),549.
- 27) D.R.Young: Ph.D. Thesis,University London,(1965).
- 28) K.T.Jacob and J.H.E.Jeffes: Trans. Inst. Min. Met. Sec. C, 80(1971),C32.
- 29) A.D.Kulkarni: Met. Trans.,4(1973),1713.
- 30) G.K.Sigworth and J.F.Elliott: Can. Met. Quart.,13(1974),455.

4. 液体 Cu-O 系の熱力学的性質

4.1 緒 言

製錬および精錬過程において、液体 Cu 中の酸素は硫黄および水素とともにそのはたす役割が重要であるため、Cu-O 系は古くから多くの人々の研究対象となってきた。たとえば Cu-O 系の状態図に関しては Heyn¹⁾、Slade and Farrow²⁾、Vogel and Pocher³⁾、Gerlach⁴⁾、Kuxmann and Kurre⁵⁾ による研究がある。また液体 Cu 中の酸素の無限希薄における活量係数についても、Allen and Hewitt⁶⁾、Block and Stüwe⁷⁾、Belton and Tankins⁸⁾ が H_2/H_2O ガス平衡法により、そして Girardi and Siebert⁹⁾、Sano and Sakao¹⁰⁾、Young¹¹⁾ が CO/CO_2 ガス平衡法により測定しており、さらに固体電解質を用いた起電力法による報告^{12)~23)} も多くあるが、これらは全体としてかなりばらついている。しかし $Ni(s)+NiO(s)$ を参照電極とした起電力法による測定結果^{17)~23)} は互いに良く一致しており、 H_2/H_2O ガス平衡法による Block and Stüwe⁷⁾、 CO/CO_2 ガス平衡法を用いた Sano and Sakao¹⁰⁾、空気を参照電極とした起電力法による Fischer and Ackermann¹⁷⁾ の結果とも良い一致を示している。 $Ni(s)+NiO(s)$ 参照電極を用いた起電力法による研究はその大部分が 1373~1473K の範囲において行なわれていて、1473 K 以上の温度における研究としては 1573 K における Jacob and Jeffes²²⁾ および Kulkarni²³⁾ によるものしかない。しかも彼らの結果は 1373~1473 K における研究結果の一致に比べると、かなり異なっている。また液体 Cu 中の酸素原子間の相互作用の大きさに重点を置いた研究も、今日までほとんど行なわれていない。

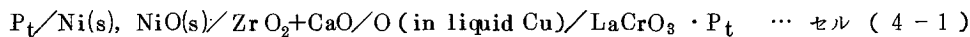
そこで本研究では $Ni(s)+NiO(s)$ を参照電極とした酸素濃淡電池を用いて、1573 K における液体 Cu 中の酸素の無限希薄における活量係数を決定することにした。さらに同様の酸素濃淡電池により $Cu(l)+Cu_2O(s,l)$ 系の酸素ポテンシャルも測定し、本研究結果ならびに $Ni(s)+NiO(s)$ を参照電極とした起電力法による他の研究者の酸素の活量測定の結果に基づいて、酸素が液体 Cu 中へ溶解するときの標準自由エネルギー変化および液体 Cu 中の酸素の 1 次の自己相互作用係数を 1373~1573 K の温度範囲において決定した。また本研究において決定した酸素の 1 次の自己相互作用係数と Kuxmann and Kurre⁵⁾ が測定した $Cu(l)-Cu_2O(s,l)$ 系の溶解度データに、Gibbs-

Duhem の式および Hiskes and Tiller²⁴⁾ が開発した解析方法を適用することによって、Cu(l) と Cu₂O (s,l) が平衡している場合の Cu(l) と Cu₂O(l) の化学ポテンシャルを評価した。

4.2 実験原理

4.2.1 液体 Cu 中の酸素の無限希薄における活量係数の決定

液体 Cu 中の酸素の無限希薄における活量係数を決定するために、Ni(s) + NiO(s) を参照電極とした酸素濃淡電池・セル (4-1) を構成する。



セル (4-1) の起電力 E は、液体 Cu 中の酸素の活量 a_0 (標準状態は P° における純粋な酸素ガス) と次の関係にある。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_0}{\{P^e(\text{O}_2)/P^\circ\}^{1/2}} \quad \cdots (4-1)$$

$P^e(\text{O}_2)$: Ni(s) + NiO(s) 参照電極が示す平衡酸素分圧

P° : 標準圧力 (101325 Pa)

一般に液体金属中の酸素の活量は、実験誤差を考慮に入れると酸素の飽和溶解度まで、液体金属中の酸素原子のモル分率 N_0 を用いて次のように表わすことができる。

$$a_0 = \gamma_0^\circ N_0 \exp(\epsilon_0^\circ N_0) \quad \cdots (4-2)$$

γ_0° : 酸素の無限希薄における活量係数

ϵ_0° : 酸素の 1 次の自己相互作用係数

式 (4-2) を式 (4-1) に代入して整理すると、

$$E = \frac{RT}{2F} \ln N_0 + \frac{RT}{2F} \epsilon_0^\circ N_0 + \frac{RT}{2F} \left[\ln \gamma_0^\circ - \ln \left\{ \frac{P^e(\text{O}_2)}{P^\circ} \right\}^{1/2} \right] \quad (4-3)$$

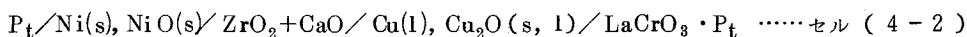
が得られる。ここで液体金属中の酸素が Henry の法則に従う、つまり $\epsilon_0^\circ = 0$ と見なせる酸素濃度範囲においては、セル (4-1) の起電力 E は次のように書ける。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln N_0 + \frac{RT}{2F} \left[\ln \gamma_0^\circ - \ln \left\{ \frac{P^e(O_2)}{P^\circ} \right\}^{1/2} \right] \quad \dots\dots\dots (4-4)$$

実際の金属-酸素系においてこのような酸素濃度範囲が存在することは、第3章の結果あるいは Pluschkell and Engell¹²⁾、Wilder¹⁷⁾らの結果から明らかである。よって酸素の無限希薄における活量係数 γ_0° は、酸素が Henry の法則に従う濃度範囲における実験結果から、式(4-4)を用いて決定することができる。酸素が Henry の法則に従う領域は、比較的広い酸素濃度範囲において実験を行なうことにより、その結果から簡単に見つけ出すことができる。

4.2.2 液体 Cu 中の酸素の1次の自己相互作用係数の決定

液体 Cu 中の酸素の1次の自己相互作用係数 ε_0° を決定するために、Ni(s)+NiO(s) を参照電極としたセル(4-2)を構成する。



セル(4-2)の起電力 E^* と液体 Cu 中の酸素の飽和溶解度 N_0^* は、セル(4-1)とセル(4-2)の参照電極が同じ Ni(s)+NiO(s) であることから、式(4-3)を満足する。よって ε_0° は、 E^* 、 N_0^* 、 γ_0° 、および $P^e(O_2)$ を用いて次のように表わされる。

$$\varepsilon_0^\circ = \frac{E^* - (RT/2F) \ln N_0^* - (RT/2F) \left[\ln \gamma_0^\circ - \ln \left\{ P^e(O_2)/P^\circ \right\}^{1/2} \right]}{(RT/2F) N_0^*} \quad \dots\dots\dots (4-5)$$

さらに Ni(s)+NiO(s) が示す平衡酸素分圧 $P^e(O_2)$ をすでに第2章において測定しているので、Cu(l)+Cu₂O(s, l) 系の酸素ポテンシャル $\Delta\mu(O_2)$ を式(4-6)に従い、セル(4-2)の起電力 E^* から求めることができる。

$$\begin{aligned} \Delta\mu(O_2) &= RT \ln \{ P(O_2, \text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}) / P^\circ \} \\ &= 4FE^* + RT \ln \{ P^e(O_2) / P^\circ \} \quad \dots\dots\dots (4-6) \end{aligned}$$

$P(O_2, \text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O})$: Cu(l) + Cu₂O(s, l) が示す平衡酸素分圧

$$RT \ln \{ P^e(O_2) / P^\circ \} / \text{J mol}^{-1} \pm 200 = -(464800 \pm 500) + (167.1 \pm 0.3)(T/K); \quad (1191 \sim 1699 \text{ K})$$

4.3 実験装置および実験方法

セル(4-1)を用いた実験に使用したCuの純度は、99.99 mass per centであった。このCu中の不純物の分析結果を Table 4-1 に示す。またセル(4-1)、(4-2)の電極材料として使用したNi、

Table 4-1 Impurities in Cu used in this work.
(ppm)

S	Pb	Ag	Fe	Ni	Zn	As	Bi	Sn
8	7	6	4	2	2	1	1	1
Te	P	Al	Au	Cd	Sb	Se	Si	Mn
1	0	0	0	0	0	0	0	0

NiO、Cu、Cu₂O 粉末の純度は、すでに Table 2-1 に示している。セル(4-1)、(4-2)の参照電極に用いた Ni、NiO 粉末は、2:1の重量比でメノウ乳鉢中で十分混合した後、精製したアルゴンガス雰囲気中において 1273K で 24 時間加熱処理した。セル(4-1)、(4-2)に用いた安定化ジルコニアルツボ(0.89 ZrO₂ + 0.11 CaO、外径 8 mm、内径 5 mm、長さ 40 mm)および液体 Cu と白金線との電氣的接触に用いた LaCrO₃ (外径 2 mm、長さ 10 mm)は、日本化学陶業製である。

セル(4-1)およびセル(4-2)の実験装置は、それぞれセル(3-1)、セル(2-4)の実験装置と同様である。実験操作も第3, 2章において述べた操作とほぼ同じである。セル(4-1)の実験は 1573 K において行ない、セル(4-2)の起電力測定は、1355~1560 K において昇温と降温を交互に繰り返すようにして行なった。液体 Cu 中の酸素濃度は、第3章の結果に基づき、Cu₂O を添加することにより増加させる方向へのみ変化させた。分析用試料を採取した後、ルツボ中の試料重量の減少を補うため、Cu の小片(約 1 g)を適量、Cu₂O の添加時に一緒に添加した。セル(4-1)、(4-2)の起電力と温度は、それぞれデジタル電圧計および Cu と Ni の融点によって補正した P_t-P_t・13 Rh 熱電対を用いて測定した。

不透明石英管とこれに取り付けた注射器によって採取した試料の酸素分析は、第3章において

述べたNiの酸素分析とほぼ同じ要領で行なった。しかし Ni の場合と異なり、採取したCuの表面から石英がはがれにくいので、Fruehan and Richardson²⁰⁾あるいは Jacob and Jeffes²²⁾のように、試料をフッ化水素酸中へ浸しておくことにより、試料表面から石英を完全に除去した。そしてその後、Niの場合と同様にマイクロカッターを用いてさらに試料表面を研磨し、適当な大きさに切断して重量を測定し、酸素分析および窒素分析を行なった。

4.4 実験結果

1573 Kにおけるセル(4-1)の起電力とそれに対応している液体 Cu 中の酸素濃度を Table 4-2 に示し、それらの関係を Fig. 4-1 に示す。セル(4-1)の平衡起電力は、液体

Table 4-2 E.m.f. of cell (4-1) and oxygen concentration in liquid Cu obtained in this work.

T/K	E/mV	9.59	81.18	91.27	98.42	115.7
	mass per cent O	0.0455	0.1291	0.1465	0.1663	0.2200
1573	E/mV	142.6	155.2	160.0	183.5	199.5
	mass per cent O	0.3232	0.4166	0.4849	0.8115	1.2844

Cu 中の酸素濃度を増加させるために Cu₂O (+Cu) を添加した後、20~30 分後に得られ、20 分以上 ± 1 mV 以内の変動しか示さなかった。Fig. 4-1 は、比較的高い酸素濃度においては液体 Cu 中の酸素が、Henry の法則に従わないことを示している。この図より、Henry の法則に従う酸素濃度範囲はおおよそ $\ln N_0 < -4.3$ であることが分る。

$\ln \gamma_0$ の N_0 に対する依存性をより正確に調べるため、 $[E - (RT/2F) \ln N_0]$ と N_0 の関係を Fig. 4-2 に示す。この図からもまた、1573 K における液体 Cu 中の酸素は、実験誤差の範囲内で約 $N_0 = 0.01$ まで Henry の法則に従うと見なすことができる。Kulkarni²³⁾ は比較の広い酸素濃度範囲における液体 Cu 中の酸素の活量を、1373、1473、1573 K において測定し、その結果に基づいて液体 Cu 中の酸素は各温度において Henry の法則に従わないと報告している。しかしながら、彼の論文に描かれている $\ln \gamma_0 - N_0$ 図を見ると、 $N_0 = 0.01$ までは各温度において

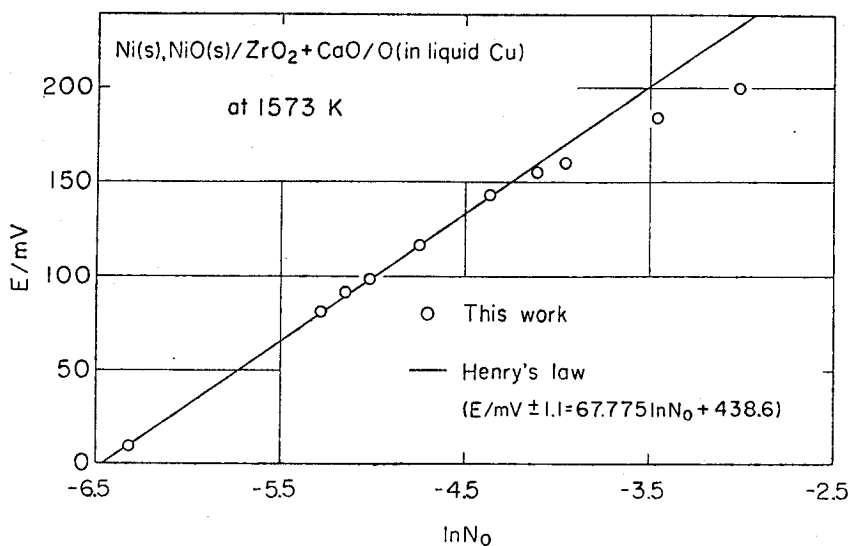


Fig.4-1 The variation of E with $\ln N_0$ at 1573 K.

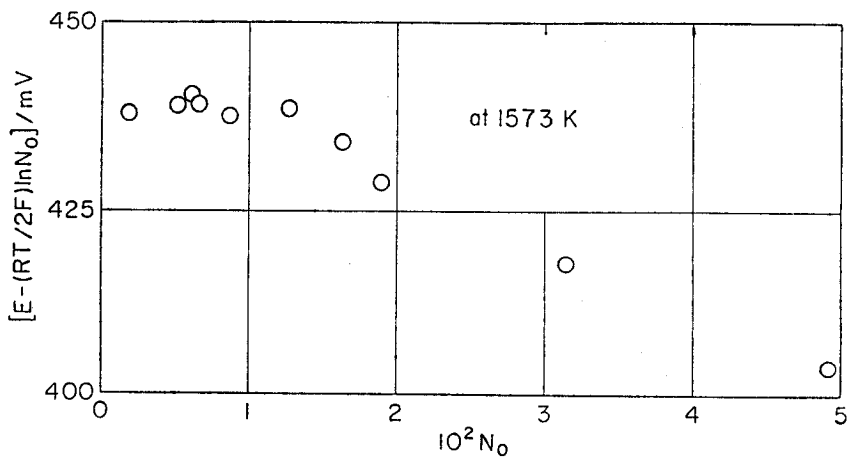


Fig.4-2 The variation of $[E - (RT/2F)\ln N_0]$ with N_0 at 1573 K.

酸素が Henry の法則に従うと見なしてさしつかえないことが分る。

そこで本研究では、酸素の無限希薄における活量係数を Table 4-2 に示した酸素濃度が 0.0455 ~ 0.3232 mass per cent の範囲内にある 6 個のデータから計算し、1573 K において $r_0^0 = 0.287 \pm 0.05$ を得た。また反応式 (4-7) の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^0(O)$ は、式 (4-8) によって与えられるので、

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}, 101325 \text{ Pa}) \rightarrow 0 \text{ (in liquid Cu, } N_{\text{O}} = 0.01) \quad \cdots \cdots (4-7)$$

$$\Delta G^\circ(\text{O}) = RT \ln (\gamma_{\text{O}}^\circ / 100) \quad \cdots \cdots (4-8)$$

1573 Kにおいて $\Delta G^\circ(\text{O}) / \text{J mol}^{-1} = -76570 \pm 310$ となった。

セル(4-2)の起電力と温度の関係を Fig. 4-3 に示し、これらの値は Table 4-3 に

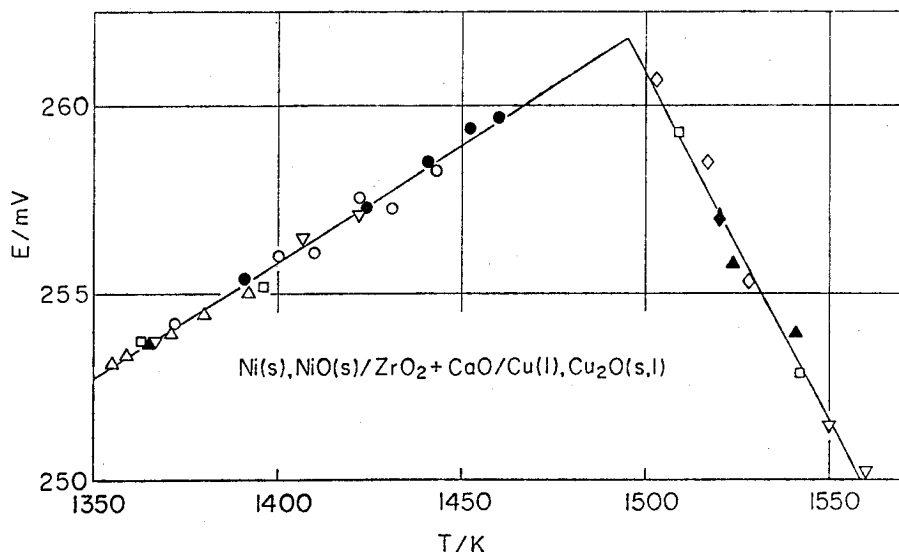


Fig.4-3 The variation of E with T for cell (4-2).

まとめられている。図に示した2本の直線は最小2乗法によってそれぞれ次のように決定された。

$$E^*/\text{mV} \pm 0.2 = (167.9 \pm 2.3) + (0.0628 \pm 0.0016)(T/\text{K}) ; (1355 \sim 1460 \text{ K}) \quad \cdots \cdots (4-9)$$

$$E^*/\text{mV} \pm 0.5 = (540.5 \pm 13.9) + (0.1864 \pm 0.0091)(T/\text{K}) ; (1503 \sim 1560 \text{ K}) \quad \cdots \cdots (4-10)$$

式(4-9)と式(4-10)の交点の温度、つまり Cu-Cu₂O 系の偏晶温度として 1495 K を得た。この値は Kuxmann and Kurre⁵⁾によって報告された値(1493 K)と、非常に良く一致した。

式(4-9)および式(4-10)を式(4-6)に代入することにより、Cu(l) + Cu₂O(s, l)系の酸素ポテンシャルを計算した。その結果は次の式によって表わされた。

Table 4-3 E and T for cell (4-2).

E/mV	T/K	E/mV	T/K	E/mV	T/K
Run 1		Run 2		Run 3	
255.0	1392	254.2	1372	259.7	1460
253.3	1359	256.0	1400	255.4	1391
253.1	1355	257.6	1422	257.3	1424
253.9	1371	256.1	1410	258.5	1441
254.4	1380	258.3	1443	259.4	1452
		257.3	1431		
Run 4		Run 5		Run 6	
253.6	1365	256.5	1407	255.2	1396
253.9	1541	257.1	1422	253.7	1363
255.8	1524	253.7	1367	259.3	1509
		250.2	1560	252.8	1542
		251.4	1550		
Run 7		Run 8			
257.0	1520	258.5	1517		
		260.7	1503		
		255.3	1528		

$$\Delta\mu(\text{O}_2)/\text{J mol}^{-1} \pm 300 = -(400000 \pm 1500) + (191.36 \pm 0.98) (T/\text{K}) ; (1355 \sim 1493 \text{K})$$

..... (4-11)

$$\Delta\mu(\text{O}_2)/\text{J mol}^{-1} \pm 400 = -(256200 \pm 6000) + (95.18 \pm 3.91) (T/\text{K}) ; (1493 \sim 1560 \text{K})$$

..... (4-12)

Cu(l) + Cu₂O(s, 1) 系の酸素ポテンシャルは、空気を参照電極とした起電力法により Osterwald²⁵⁾、Sadat-Darbandi²⁶⁾、あるいは第2章においても測定されている。そこでこれらの結果と式(4-11)、(4-12)との比較を Fig. 4-4 に示す。この図より、本章の結果は第2章の結果と非常に良く一致していることが分る。このことから、セル(4-2)の起電力測定が精度良く行なわれたことが、明らかである。

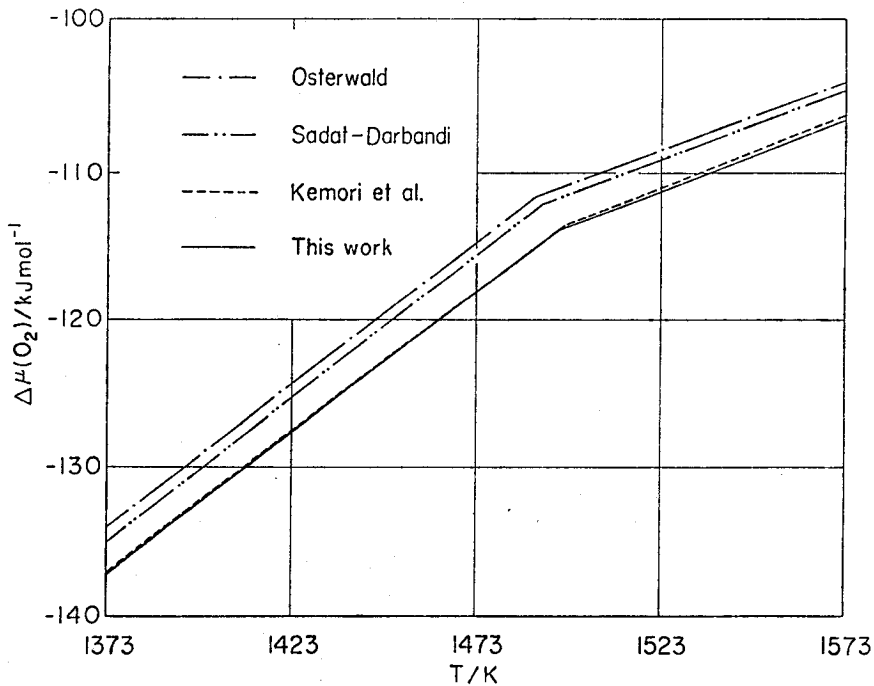


Fig.4-4 The variation of oxygen potential over $\text{Cu(l)} + \text{Cu}_2\text{O(s,l)}$ with T.

4.5 考 察

(1) 酸素が液体 Cu 中へ溶解するときの標準自由エネルギー変化

液体 Cu 中の酸素の無限希薄における活量係数は、いくつかの温度において Wilder¹⁷⁾、Rickert and Wagner¹⁸⁾、Kozuka ら¹⁹⁾、Fruehan and Richardson²⁰⁾、Nanda and Geiger²¹⁾、Jacob and Jeffes²²⁾、および Kulkarni²³⁾ らによって、 $\text{Ni(s)} + \text{NiO(s)}$ を参照電極とした起電力法により測定されている。しかしこれらの報告値は、液体金属中の酸素の無限希薄における活量係数は温度とともに大きくなるという関係を、必ずしも満足していない。この原因は、測定者による実験誤差というよりもむしろ各測定者によって用いられた R、F、および $\Delta_f G^\circ(\text{NiO})$ の値が、異なっていることに起因していると考えられる。そこで、各研究者の結果に及ぼす R、F、 $\Delta_f G^\circ(\text{NiO})$ の異なった値の影響を避けるため、式 (4-3) あるいは式 (4-4) の切片の値、つまり $(RT/2F) [\ln \gamma_\text{O}^\circ - \ln \{P^\circ(\text{O}_2)/P^\circ\}^{1/2}]$ の値を各論文に掲載

されたセル (4 - 1) の起電力および酸素濃度から、直接計算した。このとき式 (4 - 4) を用いるか、あるいは式 (4 - 3) を用いるかは、各測定者が液体 Cu 中の酸素は Henry の法則に従うとするか、あるいは従わないとするかによって選択した。論文にセル (4 - 1) の起電力と酸素濃度が掲載されていない場合は、その著者によって決定された γ_0° および使用された R 、 F 、 $\Delta_f G^\circ(\text{NiO})$ の値から $(RT/2F)[\ln \gamma_0^\circ - \ln \{P^\circ(\text{O}_2)/P^\circ\}^{1/2}]$ の値を計算した。これらの計算結果を Table 4 - 4 に示す。

Table 4-4 The values of $(RT/2F)[\ln \gamma_0^\circ - \ln \{P^\circ(\text{O}_2)/P^\circ\}^{1/2}]$ and γ_0° .

Reference	T/K	$(RT/2F)[\ln \gamma_0^\circ - \ln \{P^\circ(\text{O}_2)/P^\circ\}^{1/2}]/\text{mV}$	$\gamma_0^\circ(\text{a})$	$\gamma_0^\circ(\text{b})$
This work	1573	438.6	0.287	0.287
17	1373	483.5	0.118	0.12
	1473	463.9	0.198	0.205
18	1418	471.6	0.143	0.145
19	1373	483.6	0.118	0.120
	1423	471.9	0.150	0.150
	1473	460.8	0.189	0.195
20	1373	484.1	0.119	0.122
	1473	464.0	0.199	0.204
21	1408	476.0	0.141	0.12
22	1373	487.4	0.126	0.128
	1573	446.9	0.324	0.333
23	1373	481.5	0.114	0.115
	1473	462.6	0.194	0.195
	1573	436.9	0.279	0.286

(a) values calculated in this work.

(b) values reported by each investigator.

セル (4 - 1) の起電力値から酸素の活量を計算するには、参照電極 $\text{Ni(s)} + \text{NiO(s)}$ が示す平衡酸素分圧つまり $\Delta_f G^\circ(\text{NiO})$ の値が必要である。 $\Delta_f G^\circ(\text{NiO})$ としては、Kiukkola and Wagner²⁷⁾ の測定値あるいは Steele²⁸⁾ の推奨値が、各研究者によってしばしば用いられてきた。しかし彼らの $\Delta_f G^\circ(\text{NiO})$ の使用は、それらの測定温度範囲から考えて、それぞれ 1023~1413 K および 900~1400 K に制限されるべきである。そこで $\Delta_f G^\circ(\text{NiO})$ としては、第 2 章において 1173~1726 K の温度範囲で決定した値を、また R および F としては CODATA 委員会による推奨値 ($R=8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $F=96485 \text{ C mol}^{-1}$ 、1973 年) を用いて、Table 4 - 4 に示した $(RT/2F)[\ln \gamma_0^\circ - \ln$

$\{P^e(O_2)/P^o\}^{1/2}$ の値から各温度における液体 Cu 中の酸素の無限希薄における活量係数 r_0^o を計算した。本研究において計算された r_0^o および各研究者によって報告された r_0^o をともに Table 4-4 に示す。この表より、本研究において計算された r_0^o は、前述の r_0^o と T の関係を満足していることが分る。

Table 4-4 に示した $(RT/2F)[\ln r_0^o - \ln \{P^e(O_2)/P^o\}^{1/2}]$ と T の関係を Fig. 4-5 に示す。図中の直線は、最小 2 乗法により次のように決定された。

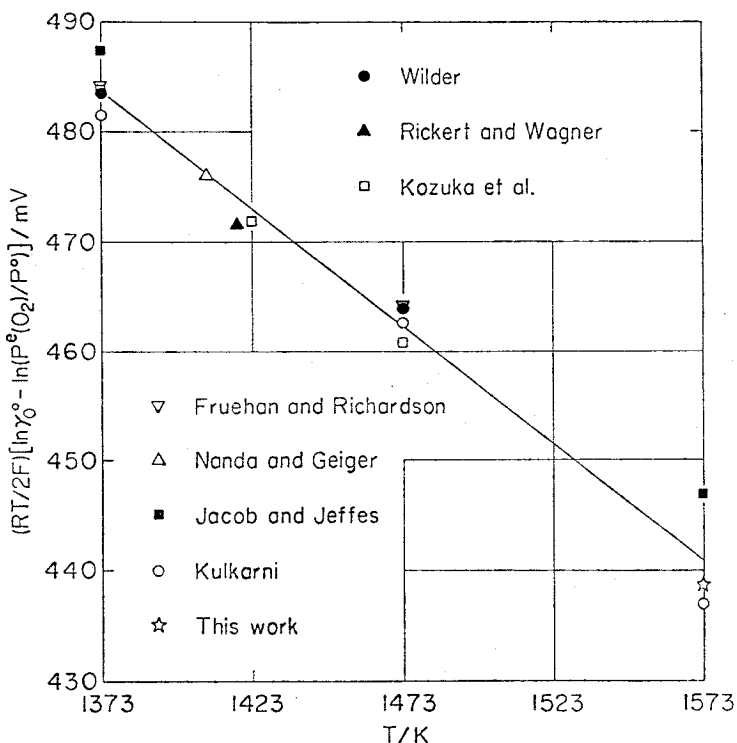


Fig.4-5 The relation between $(RT/2F)[\ln r_0^o - \ln \{P^e(O_2)/P^o\}^{1/2}]$ and T.

$$(RT/2F)[\ln r_0^o - \ln \{P^e(O_2)/P^o\}^{1/2}] / mV \pm 2.7 = (777.4 \pm 13.5) - (0.2139 \pm 0.0093)(T/K);$$

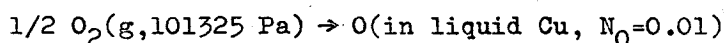
(1373 ~ 1573 K) ... (4-13)

よって酸素が液体 Cu 中へ溶解するときの標準自由エネルギー変化 $\Delta G^o(O)$ は、式 (4-8) に従い式 (4-13) と $Ni(s) + NiO(s)$ が示す平衡酸素分圧 $P^e(O_2)$ の値を用いて、次のように表わすことができた。

$$\Delta G^{\circ}(O) / J \text{ mol}^{-1} \pm 600 = -(82400 \pm 2900) + (4.00 \pm 1.98)(T/K); (1373 \sim 1573 \text{ K}) \quad (4-14)$$

Table 4-5 に、 $\Delta G^{\circ}(O)$ に関する本研究結果ならびに他の研究者による値^{23), 29), 30)}を示す。

Table 4-5 Standard Gibbs energy of solution of oxygen in liquid Cu.



$$\Delta G^{\circ}(O) = \Delta H^{\circ}(O) - T\Delta S^{\circ}(O)$$

Reference	$\Delta H^{\circ}(O)$	$\Delta S^{\circ}(O)$	T
	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	
This work	-82.4	-4.00	1373 - 1573
29	-85.01	-6.17	
23	-86.65	-7.20	1373 - 1773
30	-85.4	-7.31	1373 - 1573

(2) 液体Cu中の酸素の1次の自己相互作用係数

液体金属中の酸素の自己相互作用係数を精度良く決定するためには、酸素の活量係数と濃度との関係を第3章において述べた3つの酸素濃度領域(a)、(b)、(c)において求めるべきである；(a)液体金属中の酸素がHenryの法則に従うような希薄な領域、(b)液体金属とその金属酸化物が共存する領域、(c)酸素濃度が(a)と(b)の間にある領域。そして(c)の実験において酸素を含んだ液体金属中へのルツボ材の溶解度が無視できる場合は、(a)、(b)、(c)における実験結果から酸素の自己相互作用係数を決定する(方法I)。しかし(c)の実験においてルツボ材の溶解度が無視できない場合には、Henryの法則からの偏倚の大きさが酸素の飽和溶解度まで酸素の1次の自己相互作用係数のみによって表わすことができると仮定することにより、(a)および(b)の実験結果から決定する(方法II)。ルツボ材の溶解度が無視できるかどうかは、(a)および(b)における実験がルツボ材の溶解度の影響を受けにくいので、(a)および(c)における実験結果の延長上に(b)の結果があるかどうかを、 $[E - (RT/2F) \ln N_0] - N_0$ 図あるいは $\ln r_0 - N_0$ 図から見分けることにより容易に判断することができる。

直線の勾配を正確に決定するためには、座標軸の横軸に相当する変数の測定範囲をできるだけ広くとることが最も肝要であることは、数学的見地より明らかである。それゆえ、方法Ⅰおよび方法Ⅱによって決定した ϵ_0^0 の精度は、どちらも N_0 の最大値まで測定が及んでいるので、ほぼ同じと考えられる。方法Ⅰと方法Ⅱの違いは、(c)における実験結果を考慮するかしないかの違いであるが、方法Ⅱにおける仮定が誤りでない限り、(c)の実験結果は無くてもかまわない。

上に述べたことから、液体金属中の酸素の1次の自己相互作用係数 ϵ_0^0 を精度良く決定するためには、少なくとも(b)における実験結果が必ず考慮されねばならないと結論できる。さらに(a)および(c)における実験結果のみから決定した ϵ_0^0 は、数学的および実験的観点よりその精度が非常に悪いと言える。

Cu-O系の ϵ_0^0 に関しては、比較的多くの研究者がその値を報告している。しかしこれらの値はほとんど(a)および(c)における実験結果のみから決定され、(b)の実験結果が ϵ_0^0 の決定に考慮されていない。以下に、 ϵ_0^0 の決定には(b)における実験結果が非常に重要な役割をはたすことを、実際のデータに基づいて説明する。

式(4-3)に基づいて処理した Jacob and Jeffes²²⁾、Kulkarni²³⁾、および本研究のデータの解析結果を Table 4-6 に示す。この表には、測定した酸素濃度範囲と式(4-3)および(4

$$\text{Table 4-6 } E = \frac{RT}{2F} \ln N_0 + \frac{RT}{2F} \epsilon_{ON_0}^0 + \frac{RT}{2F} \left[\ln \gamma_0^0 - \ln \left\{ \frac{P^e(O_2)}{P^0} \right\}^{1/2} \right]$$

Reference	T/K	$[E - (RT/2F) \ln N_0] / \text{mV}$	$10^2 N_0$	$\epsilon_0^0(a)$	$\epsilon_0^0(b)$
This work	1573	$-(798 \pm 61) N_0 + (444.1 \pm 1.3)$	0.1808 - 4.9138	$-(11.8 \pm 0.9)$	-6.1
22	1373	$-(545 \pm 97) N_0 + (487.4 \pm 1.0)$	0.2101 - 1.6248	$-(9.2 \pm 1.6)$	-8.7
	1573	$-(504 \pm 79) N_0 + (446.9 \pm 0.8)$	0.1921 - 1.6793	$-(7.4 \pm 1.2)$	-7.0
23	1373	$-(483 \pm 139) N_0 + (481.5 \pm 1.2)$	0.0469 - 1.9757	$-(8.2 \pm 2.3)$	-4.5
	1473	$-(616 \pm 226) N_0 + (462.6 \pm 1.8)$	0.0683 - 1.7830	$-(9.7 \pm 3.6)$	-7.1
	1573	$-(728 \pm 109) N_0 + (436.9 \pm 1.4)$	0.1508 - 2.6038	$-(10.7 \pm 1.6)$	-6.0

$\epsilon_0^0(a)$: values calculated from equation (4-3).

$\epsilon_0^0(b)$: values calculated from equation (4-5).

- 5) からそれぞれ計算した ϵ_0^0 の値も、一緒に示している。式 (4 - 5) に基づいて ϵ_0^0 を計算する場合には、液体 Cu 中の酸素の飽和溶解度 N_0^* が必要である。そこで本研究では、 N_0^* として Kuxmann and Kurre⁵⁾ の値 (Cu(l) が Cu₂O(s) と平衡する場合は Cu₂O ルツボを用いた実験結果、また Cu(l) が Cu₂O(l) と平衡する場合は ZrO₂ ルツボを用いた実験結果) を採用した。彼らの値は、Cu(l) + Cu₂O(s) および Cu(l) + Cu₂O(l) 領域においてそれぞれ次のように表わされた。

$$\ln N_0^* = \frac{-20590}{(T/K)} + 11.259 ; (1358 \sim 1483K) \quad \dots\dots\dots (4 - 15)$$

$$\ln N_0^* = \frac{-12950}{(T/K)} + 6.273 ; (1508 \sim 1583K) \quad \dots\dots\dots (4 - 16)$$

また Kuxmann and Kurre が報告した各温度における N_0^* を Table 4 - 7 に示す。

Table 4-7 Solubility of oxygen in liquid Cu in equilibrium with Cu₂O(s,l) reported by Kuxmann and Kurre⁽⁵⁾.

T/K	1358	1393	1438	1463	1483	
10 ² N ₀ [*]	2.111	2.838	4.528	5.885	7.639	
T/K	1508	1523	1543	1558	1573	1583
10 N ₀ [*]	1.0029	1.0638	1.1903	1.3143	1.3849	1.5112

Table 4 - 6 より、次のことが分る。

- (i) Kulkarni²³⁾ のデータから式 (4 - 3) に基づいて計算した各温度における ϵ_0^0 の値は、 ϵ_0^0 と T の一般的な関係 (ϵ_0^0 の絶対値は温度とともに小さくなる) を満足していない。
- (ii) Jacob and Jeffes²²⁾、Kulkarni²³⁾、および本研究のデータから式 (4 - 3) に基づいて計算した 1573 K における ϵ_0^0 の絶対値は、各研究における最高酸素濃度に応じて大きくなっていく。
- (iii) 式 (4 - 3) に基づいて計算した ϵ_0^0 の絶対値は、式 (4 - 5) に基づいた値よりも各温度においてかなり大きい。

さらに式 (4 - 5) から求めた本研究結果 ($\epsilon_0^0 = -6.1$) は、電量滴定法を用いて Cu₂O(l) 相が

生じる酸素濃度まで酸素の活量測定を行なうことによって得られた Sadat-Darbandi²⁶⁾ および Reimann³¹⁾ の結果 ($\epsilon_0^0 = -6.1, -6.0; 1573\text{K}$) と非常に良く一致している。電量滴定法により酸素の活量を測定する場合、液体 Cu は固体電解質ルツボの中に入れられているため、アルミナルツボの影響は全く受けない。これらの事実は、液体 Cu 中の酸素濃度が増加するとルツボ表面からアルミナが酸素を含む液体 Cu 中へ溶解してアルミニウム濃度が増加し、このアルミニウムによって酸素活量が低下すると考えることによりうまく説明でき、CuO-Al₂O₃ 系状態図とも矛盾しない。したがって Cu-O 系の ϵ_0^0 の決定にはアルミナルツボを用いることができないので、その値は(a)および(b)における実験結果からのみ精度良く決定できる可以说。

Table 4-5 に示した各温度における $(RT/2F) [\ln \gamma_0^0 - \ln \{P^e(\text{O}_2)/P^0\}^{1/2}]$ の値、式 (4-9)、(4-10) によって与えられる E^* 、および式 (4-15)、(4-16) によって与えられる N_0^* を式 (4-5) に代入することによって得られた ϵ_0^0 の値と温度の逆数との関係を Fig. 4-6 に示す。図中の直線の式は、次式で与えられた。

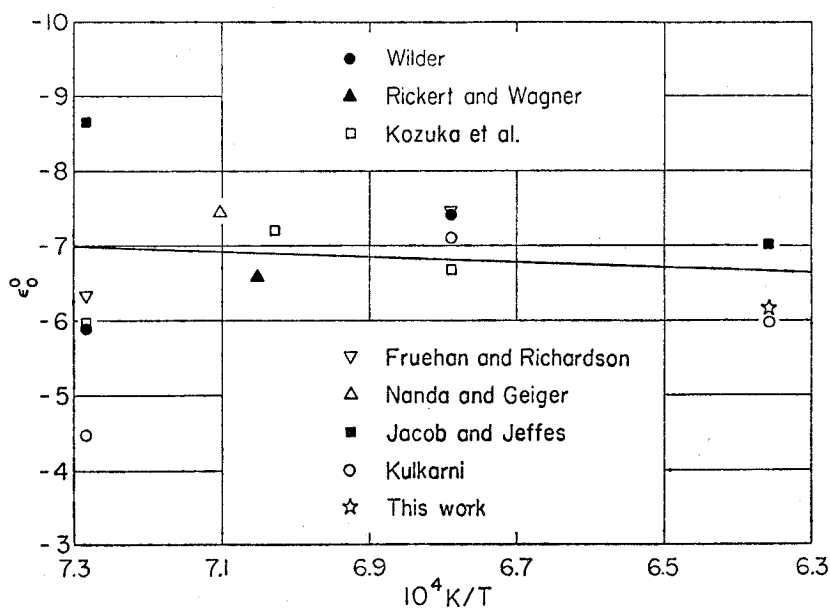


Fig.4-6 The variation of ϵ_0^0 with $1/T$.

$$\epsilon_0^0 \pm 0.8 = \frac{-(3440 \pm 6330)}{(T/K)} - (4.5 \pm 4.4); (1373 \sim 1573\text{K}) \quad \dots\dots\dots (4-17)$$

この図から、Cu-O系の ϵ_0^0 はNi-O系の ϵ_0^0 に比較してあまり温度に依存しないことが分る。

Table 4-8に、本研究ならびに他の研究者による ϵ_0^0 の温度式を示すとともに、1473Kにおける値も示した。本研究において式(4-5)に基づいて決定した ϵ_0^0 の値は、電量滴定法を用いた結果^{26), 31)}と実験誤差内で一致している。

Table 4-8 The first order self-interaction coefficient of oxygen in liquid Cu.

$$\xi_0^0 = A/T + B$$

Reference	A/K	B	T/K	ξ_0^0 (at 1473K)
This work	-3440	-4.5	1373 - 1573	-6.8
11	-13910	0		-9.4
22	-23900	7.8	1373 - 1573	-8.4
31	-33770	15.50	1373 - 1573	-7.4
26	-31920	14.15	1513 - 1603	-7.5

(3) Cu(l)+Cu₂O(s,l)中のCu(l)の化学ポテンシャル

本研究において決定した ϵ_0^0 およびTable 4-7に示した N_0^* を用いると、Cu₂O(s,l)と平衡しているCu(l)の活量をGibbs-Duhemの式より評価することができる。Cu-O系のGibbs-Duhemの式は、次のように書ける。

$$N_{Cu} d \ln \gamma_{Cu} + N_0 d \ln \gamma_0 = 0 \quad \dots\dots\dots (4-18)$$

ここで $\ln \gamma_0 = \ln \gamma_0^0 + \epsilon_0^0 N_0$, $N_{Cu} = 1 - N_0$ であることに注意すると、式(4-18)は

$$d \ln \gamma_{Cu} = - \frac{\epsilon_0^0 N_0}{1 - N_0} d N_0 \quad \dots\dots\dots (4-19)$$

と変形できる。式(4-19)を $N_0 = 0$ から $N_0 = N_0^*$ まで積分することにより、次式が得られる。

$$\ln \gamma_{Cu} (\text{at } N_0^*) = \epsilon_0^0 \{ \ln (1 - N_0^*) + N_0^* \} \quad \dots\dots\dots (4-20)$$

よってCu(l)+Cu₂O(s,l)中の純粋なCu(l)に対するCu(l)の化学ポテンシャルは、次のように表わすことができる。

$$RT \ln a_{\text{Cu}} = RT \{ (1 + \epsilon_o^0) \ln(1 - N_o^*) + \epsilon_o^0 N_o^* \} \quad \dots\dots\dots (4-21)$$

Fig. 4-7に、 $RT \ln a_{\text{Cu}}$ と T の関係を示す。図に示した曲線および直線は、最小2乗法によりそれぞれ次のように決定された。

$$(RT \ln a_{\text{Cu}}) / \text{J mol}^{-1} \pm 10 = -(73686 \pm 5961) + (454.85 \pm 34.69)(T/\text{K}) - (55.554 \pm 4.200) \\ (T/\text{K}) \ln(T/\text{K}) ; (1358 \sim 1483 \text{ K}) \quad (4-22)$$

$$(RT \ln a_{\text{Cu}}) / \text{J mol}^{-1} \pm 10 = (2760 \pm 200) - (2.41 \pm 0.13)(T/\text{K}) ; (1508 \sim 1583 \text{ K}) \quad (4-23)$$

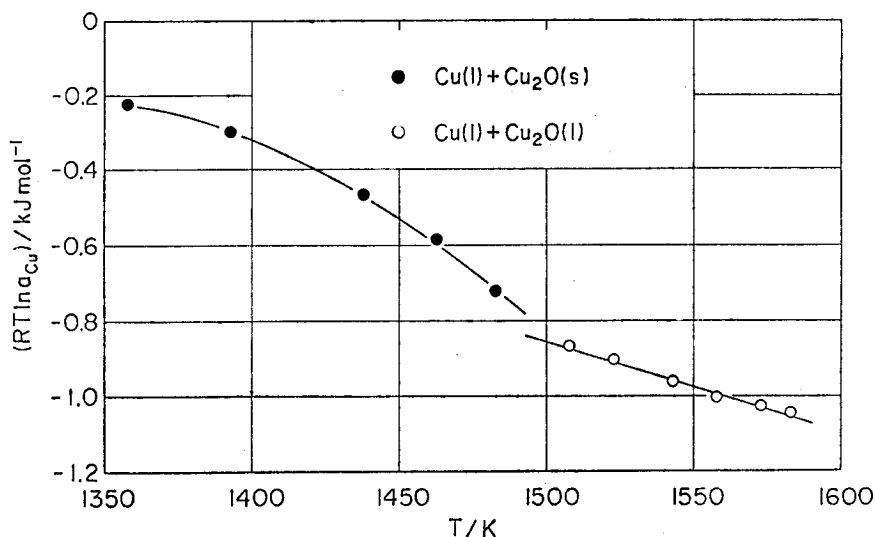


Fig.4-7 The variation of $RT \ln(a_{\text{Cu}})$ with T .

(4) $\text{Cu(l)} + \text{Cu}_2\text{O(l)}$ 中の $\text{Cu}_2\text{O(l)}$ の化学ポテンシャル

Cu(l) と平衡している $\text{Cu}_2\text{O(l)}$ の活量〔標準状態は化学量論組成の $\text{Cu}_2\text{O(l)}$ 〕を求める方法として次の2つの方法が考えられる。

(i) Cu-O 系の酸素分圧と酸素濃度の関係から求める方法

化学反応式(4-24)の標準自由エネルギー変化、つまり $\text{Cu}_2\text{O(l)}$ の標準生成自由エネルギー $\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_2\text{O})$ は、式(4-25)のように書ける。



$$\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_2\text{O}) = -RT \ln \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}}}{(a_{\text{Cu}})^2 a_o} \quad \dots\dots\dots (4-25)$$

ただし、 a_o は液体 Cu 中の酸素の活量を表わし、標準状態を P° における純粋な酸素ガスにしているため、 $a_o = \{P(O_2)/P^\circ\}^{1/2}$ に等しい。式 (4-25) を変形すると、

$$RT \ln a_{Cu_2O} = 2 RT \ln a_{Cu} + RT \ln a_o - 4_f G^\circ(Cu_2O) \dots\dots\dots (4-26)$$

が得られる。式 (4-26) を一定温度において微分すると、

$$d \ln a_{Cu_2O} = 2 d \ln a_{Cu} + d \ln a_o \dots\dots\dots (4-27)$$

が導かれる。ここで Cu-O 系に対する Gibbs-Duhem の式

$$N_{Cu} d \ln a_{Cu} + N_o d \ln a_o = 0 ; (N_{Cu} + N_o = 1) \dots\dots\dots (4-28)$$

を用いて式 (4-27) における $d \ln a_{Cu}$ 項を消去し整理すると、次のようになる。

$$d \ln a_{Cu_2O} = \frac{1-3N_o}{1-N_o} d \ln a_o \dots\dots\dots (4-29)$$

よって Cu(l) と平衡する $Cu_2O(l)$ の活量は、上式を $N_o = 1/3$ から $N_o = N_o'$ まで積分することによって、与えられる。

$$\ln a_{Cu_2O} = \int_{\ln a_o(at N_o=1/3)}^{\ln a_o(at N_o=N_o')} \frac{1-3N_o}{1-N_o} d \ln a_o \dots\dots\dots (4-30)$$

式 (4-30) から明らかなように、方法(i)を用いて $Cu_2O(l)$ の活量を求めるには、単相 $Cu_2O(l)$ 中の酸素の活量 a_o と酸素濃度 N_o との関係が $N_o = N_o'$ から $N_o = 1/3$ の範囲において測定されねばならない。しかし $Cu_2O(l)$ がルツボ材と反応しやすいため、単相 $Cu_2O(l)$ 中の a_o の測定精度はあまり良くない。さらに a_o と N_o が測定されたとしても、 a_{Cu_2O} を求めるためには式 (4-30) に従って図式積分を行なう必要があり、この操作からも大きな誤差が入ると考えられる。したがって、方法(i)から求めた a_{Cu_2O} は、あまり精度が良くない。

(ii) Cu-Cu₂O 擬 2 元系の平衡状態図から求める方法

Cu(l) と平衡する $Cu_2O(l)$ の活量は、Hiskey and Tiller²⁴⁾ によって開発された方法を擬 2 元系 Cu-Cu₂O に適用することによってもまた評価することができる。彼らの方法は、(a) Gibbs-Duhem の式、(b) 各成分の化学ポテンシャルの温度および組成に関する一般級数展開に対する熱力学的法則の適用、(c) 2 相平衡条件、および(d) 平衡状態図に基づいた級数展開式中の係数の決定から成り立っている。彼らはこの方法を用いて全率固溶型 (Ag-Au、Bi-Sb、Ge-Si) および共晶型 (Ag-Si、

Ag-Cu、Cd-Zn、Pb-Sn) 2 成分系の熱力学的諸量をその状態図から評価し、その結果が測定値と良く一致したと報告している。以下に彼らの方法を数式を用いて説明する。

2 元系 A-B において、2 相 (i, j) 平衡に対する熱力学的条件は、

$$\mu_A^i(X_B, T) = \mu_A^j(X'_B, T) \quad \dots\dots\dots (4-31)$$

$$\mu_B^i(X_B, T) = \mu_B^j(X''_B, T) \quad \dots\dots\dots (4-32)$$

で表わされる。ここで μ_A^P と μ_B^P ($P=i, j$) は Gibbs-Duhem の式を満足しなければならないので、

$$X_A d\mu_A^P + X_B d\mu_B^P = 0 \quad ; \quad (P=i, j) \quad \dots\dots\dots (4-33)$$

が成り立つ。以後記述を簡単にするため、 $X_B=X$ 、 $X_A=Y$ 、($X+Y=1$) とすると、式 (4-33) は次のように書ける。

$$Y d\mu_A^P + X d\mu_B^P = 0 \quad ; \quad (P=i, j) \quad \dots\dots\dots (4-34)$$

式 (4-34) の各項について dX に対する微分商を考えると、

$$Y \left(\frac{\partial \mu_A^P}{\partial X} \right) + X \left(\frac{\partial \mu_B^P}{\partial X} \right) = 0 \quad ; \quad (P=i, j) \quad \dots\dots\dots (4-35)$$

となり、 $dX+dY=0$ を考慮すると式 (4-34) は最終的に、

$$Y \left(\frac{\partial \mu_A^P}{\partial Y} \right) = X \left(\frac{\partial \mu_B^P}{\partial X} \right) \quad ; \quad (P=i, j) \quad \dots\dots\dots (4-36)$$

と書き表わすことができる。

2 元系 A-B の平衡状態図より式 (4-31)、(4-32)、(4-36) を用いて A および B の活量 (a_A, a_B) を求めるためには、 μ_B^P の温度および組成依存性が明らかでなければならない。そこで式 (4-36) の右边を、展開点 (X_c, T_c) のまわりに X および T について次のように 2 重 Taylor 級数に展開する。

$$X \left(\frac{\partial \mu_B^P(X, T)}{\partial X} \right) = \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M \beta_{mn}^P (T-T_c)^m (X-X_c)^n ; (P=i, j) \dots\dots\dots (4-37a)$$

$$= \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M (-1)^n \beta_{mn}^P (T-T_c)^m (Y-Y_c)^n ; (P=i, j) \dots\dots\dots (4-37b)$$

(ただし $m \geq 0$ 、 $n \geq 0$ 、 β_{mn}^P : エネルギーパラメータ)

ここで次の関係

$$(X - X_c)^n = \sum_{q=0}^n (-1)^q {}_n C_q X_c^q X^{n-q} \quad \dots\dots\dots (4-38)$$

を式(4-37a)に代入し整理すると、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_B^P(X, T)}{\partial X} \right) &= \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M \beta_{mn}^P (T - T_c)^m (-1)^n X_c^n \frac{1}{X} \\ &+ \sum_{n=1}^N \sum_{m=0}^M \beta_{mn}^P (T - T_c)^m \sum_{q=0}^{n-1} (-1)^q {}_n C_q X_c^q X^{n-(q+1)} \quad \dots\dots\dots (4-39) \end{aligned}$$

が得られる。よって $\mu_B^P(X, T)$ は式(4-39)を X について積分することにより、

$$\begin{aligned} \mu_B^P(X, T) &= \left\{ \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M \beta_{mn}^P (T - T_c)^m (-1)^n X_c^n \right\} \ln X + \sum_{n=1}^N \sum_{m=0}^M \beta_{mn}^P (T - T_c)^m \\ &\quad \left\{ \sum_{q=0}^{n-1} \frac{(-1)^q}{n-q} {}_n C_q X_c^q X^{n-q} \right\} + I_B^P \quad \dots\dots\dots (4-40) \end{aligned}$$

I_B^P : 積分定数

と書き表わすことができる。同様に式(4-36)、(4-37b)から、

$$\begin{aligned} \mu_A^P(X, T) &= \left\{ \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M \beta_{mn}^P (T - T_c)^m Y_c^n \right\} \ln Y + \sum_{n=1}^N \sum_{m=0}^M (-1)^n \beta_{mn}^P (T - T_c)^m \\ &\quad \left\{ \sum_{q=0}^{n-1} \frac{(-1)^q}{n-q} {}_n C_q Y_c^q Y^{n-q} \right\} + I_A^P \quad \dots\dots\dots (4-41) \end{aligned}$$

I_A^P : 積分定数

が得られる。 I_B^P および I_A^P は、各成分の化学ポテンシャルに対して Raoult の法則式(4-42)、(4-43)を適用することによって評価することができる。

$$\lim_{X \rightarrow 1} \mu_B^P = \mu_B^{P_0} + RT \ln X \quad \dots\dots\dots (4-42)$$

$$\lim_{Y \rightarrow 1} \mu_A^P = \mu_A^{P_0} + RT \ln Y \quad \dots\dots\dots (4-43)$$

式(4-42)、(4-43)に式(4-40)、(4-41)をそれぞれ代入し、得られた2つの式がそれぞれ

XおよびYについての恒等式であることに注意すると、

$$I_B^P = \mu_B^{P_0} - \sum_{n=1}^N \sum_{m=0}^M \beta_{mn}^P (T-T_c)^m \sum_{q=0}^{n-1} \frac{(-1)^q}{n-q} {}_n C_q X_c^q \quad \cdots \cdots (4-44)$$

$$I_A^P = \mu_A^{P_0} - \sum_{n=1}^N \sum_{m=0}^M (-1)^n \beta_{mn}^P (T-T_c)^m \sum_{q=0}^{n-1} \frac{(-1)^q}{n-q} {}_n C_q Y_c^q \quad \cdots \cdots (4-45)$$

$$\sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M (-1)^n \beta_{mn}^P (T-T_c)^m X_c^n = RT \quad \cdots \cdots (4-46)$$

$$\sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M \beta_{mn}^P (T-T_c)^m Y_c^n = RT \quad \cdots \cdots (4-47)$$

なる関係式が得られる。

よって $\mu_A^P(X, T)$ および $\mu_B^P(X, T)$ は、次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} \mu_A^P(X, T) = & \mu_A^{P_0}(T) + RT \ln Y + \sum_{n=1}^N \sum_{m=0}^M (-1)^n \beta_{mn}^P (T-T_c)^m \\ & \left\{ \sum_{q=0}^{n-1} \frac{(-1)^q}{n-q} {}_n C_q Y_c^q (Y^{n-q-1}) \right\} \end{aligned} \quad \cdots \cdots (4-48)$$

$$\begin{aligned} \mu_B^P(X, T) = & \mu_B^{P_0}(T) + RT \ln X + \sum_{n=1}^N \sum_{m=0}^M \beta_{mn}^P (T-T_c)^m \\ & \left\{ \sum_{q=0}^{n-1} \frac{(-1)^q}{n-q} {}_n C_q X_c^q (X^{n-q-1}) \right\} \end{aligned} \quad \cdots \cdots (4-49)$$

$$\text{ただし} \quad \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M (-1)^n \beta_{mn}^P (T-T_c)^m X_c^n = RT \quad \cdots \cdots (4-46)$$

$$\sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^M \beta_{mn}^P (T-T_c)^m Y_c^n = RT \quad \cdots \cdots (4-47)$$

ここで式(4-46)、(4-47)はTについての恒等式であるから β_{mn}^P に関する方程式が $2(M+1)$ 個得られ、エネルギーパラメータ(未知変数) β_{mn}^P の数は $(N+1)(M+1)$ 個である。よって

$$\begin{aligned} \text{独立変数の数 } \alpha = & (N+1)(M+1) - 2(M+1) \\ = & (M+1)(N-1) \end{aligned} \quad \cdots \cdots (4-50)$$

となる。ただし α はPに対する数であるから、iとjを考えた場合は独立変数の数は 2α 個となる。

よって式(4-31)、(4-32)より α 個以上の異なった温度におけるi相とj相の相互溶解度に関す

るデータがあれば、 β_{mn}^i および β_{mn}^j に関する式が 2α 個以上得られるので、 $\mu_A^P(X, T)$ と $\mu_B^P(X, T)$ を最小 2 乗法により決定することができる。

Hiskes and Tiller²⁴⁾ はその論文において、計算結果に及ぼす展開点の影響は無視でき、またべき級数を用いた温度についての展開は実験データを正しく説明することができないと述べている。そこで彼らの報告に従い、 $X_c = T_c = M = 0$ とすると式 (4-46) ~ (4-49) は次のように表わされる。

$$\mu_A^P(X, T) = \mu_A^{P_0}(T) + RT \ln Y + \sum_{n=1}^N (-1)^n \beta_{on}^P \sum_{q=0}^{n-1} \frac{(-1)^q}{n-q} {}_n C_q (Y^{n-q} - 1) \quad \dots\dots\dots (4-51)$$

$$\mu_B^P(X, T) = \mu_B^{P_0}(T) + RT \ln X + \sum_{n=1}^N \beta_{on}^P \frac{1}{n} (X^{n-1} - 1) \quad \dots\dots\dots (4-52)$$

$$\text{ただし } \beta_{00}^P = RT \quad \dots\dots\dots (4-53)$$

$$\sum_{n=0}^N \beta_{on}^P = RT \quad \dots\dots\dots (4-54)$$

Hiskes and Tiller²⁴⁾ は $N = 2 \sim 4$ までの各場合について、条件式 (4-53)、(4-54) を含んだ式 (4-51)、(4-52) を求めている。本研究においては $N \geq 5$ の場合も必要なので、条件式 (4-53)、(4-54) を既に含んだ形の $\mu_A^P(X, T)$ 、 $\mu_B^P(X, T)$ に関する一般式を求めておいた方が便利である。本研究において求められた一般式は、それぞれ次のように表わされた。

$$\mu_A^P(X, T) = \mu_A^{P_0}(T) + RT \ln Y + X^2 \sum_{n=2}^N \{ (-1)^n \beta_{on}^P \{ h(n, q, n-2) + Y h(n, q, n-3) + \dots + Y^{n-2} h(n, q, 0) \} \} \quad \dots\dots\dots (4-55)$$

$$\mu_B^P(X, T) = \mu_B^{P_0}(T) + RT \ln X + Y^2 \sum_{n=2}^N \{ \beta_{on}^P (\frac{n-1}{n} + \frac{n-2}{n} X + \dots + \frac{1}{n} X^{n-2}) \} \quad \dots\dots\dots (4-56)$$

$$\text{ただし } h(n, q, i) = \sum_{q=0}^i \frac{(-1)^q}{n-q} {}_n C_q + \sum_{q=0}^{i-1} \frac{(-1)^q}{n-q} {}_n C_q + \dots + \sum_{q=0}^1 \frac{(-1)^q}{n-q} {}_n C_q$$

$N = 2 \sim 4$ の各場合についての式 (4-55)、(4-56) を Hiskes and Tiller²⁴⁾ が求めた式と比較することにより、彼らが求めた $N = 4$ の場合の式 (4-56) に対応する式が誤っていることが分った。つまり $N = 4$ の場合、式 (4-56) において X の 1 次項の係数が $(4\beta_{03}^P + 6\beta_{04}^P)/12$ となるべきところが、彼らの論文においては $(4\beta_{03}^P + 8\beta_{04}^P)/12$ と記されている。式 (4-55)、(4

-56)から求められる2元系A-Bの積分過剰自由エネルギーは、 $N=2$ の場合は正則溶体モデルに、 $N=3$ の場合は準正則溶体モデルに一致し、 $N \geq 3$ の場合はその形が非対称となる。

さて式(4-55)、(4-56)を擬2元系Cu-Cu₂Oに適用する場合、これらの式を導出する際に基礎となったGibbs-Duhemの関係が、擬2元系Cu-Cu₂Oにおいても成立することが証明されねばならない。

Cu-O系およびCu-Cu₂O系において、次の各式が成立する。

$$N_{\text{Cu}} d\mu_{\text{Cu}} + N_{\text{O}} d\mu_{\text{O}} = 0 \quad \dots\dots\dots (4-57)$$

$$d\mu_{\text{Cu}_2\text{O}} = 2 d\mu_{\text{Cu}} + d\mu_{\text{O}} \quad \dots\dots\dots (4-58)$$

$$X_{\text{Cu}} = \frac{1-3N_{\text{O}}}{1-2N_{\text{O}}} \quad \dots\dots\dots (4-59)$$

$$X_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{O}}}{1-2N_{\text{O}}} \quad \dots\dots\dots (4-60)$$

μ_i : 成分 i の化学ポテンシャル

N_{O} : Cu-O系における酸素原子のモル分率

$X_{\text{Cu}}, X_{\text{Cu}_2\text{O}}$: Cu-Cu₂O系におけるCu、Cu₂Oのモル分率 ($X_{\text{Cu}} + X_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1$)

式(4-57)は、Cu-O系に対するGibbs-Duhemの式であり、式(4-58)は式(4-27)に $d\mu_i = d(RT \ln a_i)$ なる関係式を適用することにより、あるいは後で示される式(4-69)よりただちに得られる。また式(4-59)、(4-60)はCu-O系とCu-Cu₂O系の濃度変換式である。ここで次のように定義された量 λ を考える。

$$\lambda \equiv X_{\text{Cu}} d\mu_{\text{Cu}}^* + X_{\text{Cu}_2\text{O}} d\mu_{\text{Cu}_2\text{O}} \quad \dots\dots\dots (4-61)$$

μ_{Cu}^* : 擬2元系Cu-Cu₂OにおけるCuの化学ポテンシャル

μ_{Cu} と μ_{Cu}^* の関係は、 n_{O} モルの酸素原子と n_{Cu} モルの銅原子からなる系をそれぞれCu-O系およびCu-Cu₂O系と見なし、各系の全自由エネルギーが同一であることに注意すると容易に得られる。これらの量および条件は、次のように書ける。

$$G(\text{Cu-O system}) = n_{\text{O}} \mu_{\text{O}} + n_{\text{Cu}} \mu_{\text{Cu}} \quad \dots\dots\dots (4-62)$$

$$G(\text{Cu-Cu}_2\text{O system}) = n_{\text{Cu}_2\text{O}} \mu_{\text{Cu}_2\text{O}} + n_{\text{Cu}}^* \mu_{\text{Cu}}^* \quad \dots\dots\dots (4-63)$$

$$n_{\text{Cu}_2\text{O}} = n_0 \quad \dots\dots\dots (4-64)$$

$$n_{\text{Cu}}^* = n_{\text{Cu}} - 2n_0 \quad \dots\dots\dots (4-65)$$

$$G(\text{Cu-O system}) = G(\text{Cu-Cu}_2\text{O system}) \quad \dots\dots\dots (4-66)$$

式(4-62)、(4-63)を式(4-66)に代入し、式(4-64)、(4-65)を用いると次式が得られる。

$$n_0\mu_0 + n_{\text{Cu}}\mu_{\text{Cu}} = n_0(\mu_{\text{Cu}_2\text{O}} - 2\mu_{\text{Cu}}^*) + n_{\text{Cu}}\mu_{\text{Cu}}^* \quad \dots\dots\dots (4-67)$$

式(4-67)は n_0 、 n_{Cu} について恒等的に成り立つから、

$$\mu_{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu}}^* \quad \dots\dots\dots (4-68)$$

$$\mu_{\text{Cu}_2\text{O}} = 2\mu_{\text{Cu}} + \mu_0 \quad \dots\dots\dots (4-69)$$

となる。よって式(4-58)～(4-60)、(4-68)を用いる λ は

$$\lambda = \frac{N_{\text{Cu}}d\mu_{\text{Cu}} + N_0d\mu_0}{1 - 2N_0} \quad \dots\dots\dots (4-70)$$

と変形され、式(4-57)より

$$\lambda \equiv X_{\text{Cu}}d\mu_{\text{Cu}}^* + X_{\text{Cu}_2\text{O}}d\mu_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0 \quad \dots\dots\dots (4-71)$$

となる。つまり擬2元系Cu-Cu₂OにおいてもCuとCu₂Oの化学ポテンシャルはGibbs-Duhemの関係能满足するので、この系に対してHiskey and Tillerの方法を適用することができる。

Cu(l)-Cu₂O(l)の相互溶解度は、Kuxmann and Kurre⁵⁾によりZrO₂、MgO·Al₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、およびCaOルツボを用いて測定されている。ルツボ材に用いた各種酸化物の中でCu₂O(l)に対する溶解度はZrO₂が最も小さいので、ZrO₂ルツボを用いた場合の彼らの結果を本研究においてはCu(l)-Cu₂O(l)系平衡状態図として採用した。Elliott³²⁾は、Cu(l)-Cu₂O(l)系においては使用したルツボ材のCu(l)-Cu₂O(l)平衡に及ぼす影響が考慮されねばならないが、現在までに行なわれた測定としては、ZrO₂ルツボを用いたKuxmann and Kurre⁵⁾およびGerlachら⁴⁾の結果が最も信頼できると報告している。しかしGerlachらの結果はその論文に数値が示されていないので、本研究の計算に用いることはできなかった。

Table 4-9に、Kuxmann and Kurre⁵⁾の報告に基づいて式(4-59)、(4-60)から計算

したCu(l)、Cu₂O(l)相中のX_{Cu}、X_{Cu₂O}を示す。Cu₂O(l)相中のX_{Cu}、X_{Cu₂O}を計算する場合、Cu₂O(l)に対するZrO₂の溶解度は無視した。よってX_{Cu}とX_{Cu₂O}はX_{Cu}+X_{Cu₂O}=1を満足する。式(4

Table 4-9 X_{Cu} and X_{Cu₂O} in Cu(l) and Cu₂O(l) phases.

$\frac{T}{K}$	Cu(l) phase		Cu ₂ O(l) phase	
	X _{Cu}	X _{Cu₂O}	X _{Cu}	X _{Cu₂O}
1508	0.87455	0.12545	0.22157	0.77843
1523	0.86487	0.13513	0.24979	0.75021
1543	0.84378	0.15622	0.26596	0.73404
1558	0.82170	0.17830	0.33084	0.66916
1573	0.80846	0.19154	0.35407	0.64593
1583	0.78342	0.21658	0.39581	0.60419

-55)、(4-56)を式(4-31)、(4-32)に代入して得られた2つの方程式にTable 4-9に示した各温度におけるデータを代入し、最小2乗法を用いると β_{on}^P (P=Cu(l)、Cu₂O(l); n=2、3、…、N; N≤7)を決定することができる。ここでCu(l)-Cu₂O(l)の相互溶解度は6つの温度における値が分っているので、式(4-50)よりN=2~7の場合の β_{on}^P を求めることができる。

Table 4-10にN=2~7の場合の β_{on}^P から計算されたCu(l)とCu₂O(l)の活量を示す。この表から分るように、各温度におけるCu(l)とCu₂O(l)の活量は、Taylor級数の展開次数Nに依存ししかもNの値の増加に伴い一定値に収束していない。よってCu(l)とCu₂O(l)の活量の最良不偏推定値をHiskes and Tillerの方法のみから決定することは不可能である。しかしCu₂O(l)と平衡するCu(l)の活量は考察(3)において既に求められているので、Table 4-10の a_{Cu} を考察(3)の a_{Cu} と比較することにより a_{Cu_2O} を評価するためのNの最適値を決定することができる。このためTable 4-10には考察(3)の a_{Cu} も一緒に示した。このような比較を行なうと、考察(3)と考察(4)の a_{Cu} の一致はN=4の場合に最も良いことが分る。したがってN=4の場合の β_{on}^P を用いて、化学量論組成のCu₂O(l)に対するCu(l)+Cu₂O(l)中のCu₂O(l)の化学ポテンシャルを次のように決定した。

$$(RT \ln a_{Cu_2O}) / J \text{ mol}^{-1} \pm 20 = (7130 \pm 320) - (5.64 \pm 0.20)(T/K); (1508 \sim 1583 \text{ K}) \quad (4-72)$$

Table 4-10 Activities of Cu(l) and Cu₂O(l) obtained in this work.

T/K	a_{Cu}^*	N=2				N=3				N=4			
		a_{Cu}		$a_{\text{Cu}_2\text{O}}$		a_{Cu}		$a_{\text{Cu}_2\text{O}}$		a_{Cu}		$a_{\text{Cu}_2\text{O}}$	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1508	0.933	0.909	0.898	0.815	0.872	0.926	0.919	0.864	0.870	0.935	0.935	0.896	0.896
1523	0.931	0.904	0.905	0.827	0.865	0.923	0.926	0.862	0.863	0.933	0.935	0.889	0.890
1543	0.928	0.894	0.897	0.857	0.861	0.918	0.919	0.863	0.859	0.929	0.925	0.885	0.887
1558	0.925	0.886	0.900	0.882	0.855	0.915	0.922	0.860	0.852	0.925	0.928	0.882	0.879
1573	0.924	0.881	0.892	0.887	0.853	0.913	0.913	0.851	0.850	0.923	0.921	0.873	0.875
1583	0.923	0.874	0.884	0.905	0.853	0.912	0.904	0.844	0.851	0.921	0.920	0.872	0.872
T/K	a_{Cu}^*	N=5				N=6				N=7			
		a_{Cu}		$a_{\text{Cu}_2\text{O}}$		a_{Cu}		$a_{\text{Cu}_2\text{O}}$		a_{Cu}		$a_{\text{Cu}_2\text{O}}$	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1508	0.933	0.934	0.933	0.884	0.885	0.909	0.910	0.890	0.896	0.923	0.921	0.906	0.904
1523	0.931	0.932	0.934	0.878	0.879	0.907	0.909	0.892	0.891	0.917	0.916	0.895	0.900
1543	0.928	0.928	0.924	0.874	0.876	0.903	0.900	0.891	0.887	0.903	0.902	0.894	0.897
1558	0.925	0.924	0.926	0.871	0.869	0.901	0.903	0.885	0.879	0.888	0.889	0.895	0.898
1573	0.924	0.922	0.919	0.863	0.865	0.899	0.898	0.870	0.876	0.879	0.875	0.896	0.896
1583	0.923	0.920	0.920	0.861	0.860	0.896	0.896	0.871	0.873	0.861	0.862	0.901	0.900

a_{Cu}^* : values obtained in Discussion (3).

a : Cu(l) phase

b : Cu₂O(l) phase

方法(ii)は方法(i)に比べて、実験が簡単 (Cu₂O(l)相中の酸素分圧を測定する必要がない) でまた図式積分を行なう必要もないので、 $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ を評価するためには方法(ii)の方が方法(i)より精度的に優れていると考えられる。

(5) $\Delta\epsilon(\text{Cu}_2\text{O})$ の評価

考察(3)、(4)において求めた Cu(l) + Cu₂O(s, l) 中の Cu(l) と Cu₂O(l) の活量を用いると、第2章における $\Delta\epsilon(\text{Cu}_2\text{O})$ を評価することができる。1352~1496Kにおける $\Delta G(\text{Cu}_2\text{O})$ の測定誤差とその温度式を考慮すると、 $\Delta\epsilon(\text{Cu}_2\text{O})$ を温度Tの1次式で表わした方が合理的である。Fig. 4-7に示した曲線部分の測定点を温度Tに線形回帰することにより、次の式を得た。

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon(\text{Cu}_2\text{O})/\text{J mol}^{-1} \pm 80 &= RT \ln(a_{\text{Cu}})^2 \\ &= (10300 \pm 1200) - (7.86 \pm 0.81)(T/\text{K}) ; (1358 \sim 1483\text{K}) \quad (4-73) \end{aligned}$$

また 1496~1568Kにおける $\Delta G(\text{Cu}_2\text{O})$ に対する $\Delta\epsilon(\text{Cu}_2\text{O})$ は、式(4-23)、(4-72)を用いると得られる。しかし $\Delta\epsilon(\text{Cu}_2\text{O})$ の温度依存性は式(4-23)、(4-72)から求めるよりも、Table 4-10に示した N=4 の場合の a_{Cu} 、 $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ を用いて決定する方が、より正確に求めることができ

と考えられる。よって Table 4-10 に示した $N=4$ の場合の Cu(l) 相における a_{Cu} 、 $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ を用いて、 $\Delta\epsilon(\text{Cu}_2\text{O})$ を次のように決定した。

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon(\text{Cu}_2\text{O})/\text{J mol}^{-1} \pm 30 &= RT \ln \{ (a_{\text{Cu}})^2 / a_{\text{Cu}_2\text{O}} \} \\ &= (1090 \pm 740) - (0.92 \pm 0.48)(T/\text{K}) ; (1508 \sim 1583\text{K}) \quad (4-74)\end{aligned}$$

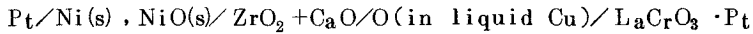
式(4-73)、(4-74)より $\text{Cu}_2\text{O(s,l)}$ の標準生成自由エネルギーとして、各温度範囲においてそれぞれ次に示す式を得た。

$$\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_2\text{O}, 1356 \sim 1517\text{K})/\text{J mol}^{-1} \pm 400 = -(189000 \pm 3200) + (87.38 \pm 2.22)(T/\text{K}) \quad (4-75)$$

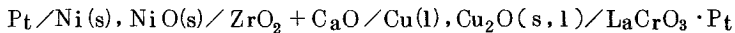
$$\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_2\text{O}, 1517 \sim 1573\text{K})/\text{J mol}^{-1} \pm 200 = -(127300 \pm 3500) + (46.98 \pm 2.33)(T/\text{K}) \quad (4-76)$$

4.6 結 言

$\text{Ni(s)} + \text{NiO(s)}$ を参照電極とした酸素濃淡電池を用いて、1573Kにおける液体 Cu 中の酸素の活量測定、および $\text{Cu(l)} + \text{Cu}_2\text{O(s,l)}$ を測定電極とした時の平衡起電力の測定を行なった。本研究結果と Cu-O 系に関する他の文献値を用いて、液体 Cu 中の酸素についての熱力学的諸量および $\text{Cu(l)} + \text{Cu}_2\text{O(s,l)}$ 中の Cu(l) と $\text{Cu}_2\text{O(l)}$ の化学ポテンシャルを決定した。次に用いたセルおよび得られた結果を示す。



$$E/\text{mV} \pm 1.1 = 67.775 \ln N_{\text{O}} + 438.6 ; (N_{\text{O}} = 0.001805 \sim 0.012715, 1573\text{K})$$



$$E/\text{mV} \pm 0.2 = (167.9 \pm 2.3) + (0.0628 \pm 0.0016)(T/\text{K}) ; (1355 \sim 1460\text{K})$$

$$E/\text{mV} \pm 0.5 = (540.5 \pm 13.9) + (0.1864 \pm 0.0091)(T/\text{K}) ; (1503 \sim 1560\text{K})$$

$$\Delta G^\circ/\text{J mol}^{-1} \pm 600 = -(82400 \pm 2900) + (4.00 \pm 1.98)(T/\text{K}) ; (1373 \sim 1573\text{K})$$

$$\epsilon_{\text{O}}^0 \pm 0.8 = \frac{-(3440 \pm 6330)}{(T/\text{K})} - (4.5 \pm 4.4) ; (1373 \sim 1573\text{K})$$

$$\begin{aligned}(RT \ln a_{\text{Cu}})/\text{J mol}^{-1} \pm 10 &= -(73686 \pm 5961) + (454.85 \pm 34.69)(T/\text{K}) - (55.554 \pm 4.200) \\ &\quad (T/\text{K}) \ln (T/\text{K}) ; (1358 \sim 1483\text{K})\end{aligned}$$

$$(RT \ln a_{\text{Cu}})/\text{J mol}^{-1} \pm 10 = (2760 \pm 200) - (2.41 \pm 0.13)(T/\text{K}) ; (1508 \sim 1583\text{K})$$

$$(RT \ln a_{\text{Cu}_2\text{O}})/\text{J mol}^{-1} \pm 20 = (7130 \pm 320) - (5.64 \pm 0.20) (T/\text{K}) ; (1508 \sim 1583 \text{ K})$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_2\text{O}, 1356 \sim 1517 \text{ K})/\text{J mol}^{-1} \pm 400 = -(189000 \pm 3200) + (87.38 \pm 2.22) (T/\text{K})$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_2\text{O}, 1517 \sim 1573 \text{ K})/\text{J mol}^{-1} \pm 200 = -(127300 \pm 3500) + (46.98 \pm 2.33) (T/\text{K})$$

$\text{Cu(l)} + \text{Cu}_2\text{O(l)}$ 中の Cu(l) および $\text{Cu}_2\text{O(l)}$ の化学ポテンシャルを評価するためのエネルギーパラメータ $\beta_{\text{on}}^{\text{P}}$ を次のように決定した。

$$\beta_{02}^{\text{Cu(l)}} = 488835 \text{ J mol}^{-1}, \beta_{03}^{\text{Cu(l)}} = -722954 \text{ J mol}^{-1}, \beta_{04}^{\text{Cu(l)}} = 367354 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\beta_{02}^{\text{Cu}_2\text{O(l)}} = 322191 \text{ J mol}^{-1}, \beta_{03}^{\text{Cu}_2\text{O(l)}} = -405182 \text{ J mol}^{-1}, \beta_{04}^{\text{Cu}_2\text{O(l)}} = 193658 \text{ J mol}^{-1}$$

REFERENCES

- 1) E.Heyn: Z. Anorg. Chem.,39(1904),1.
- 2) R.E.Slade and F.D.Farrow: Proc. Roy. Soc. (London),A87(1912),
524.
- 3) R.Vogel and W.Pocher: Z. Metallkde.,21(1929),333.; 368.
- 4) J.Gerlach, J.Osterwald, and W.Stichel: Z. Metallkde.,59(1968),
576.
- 5) U.Kuxmann and K.Kurre: Z. Erzmetall,21(1968),199.
- 6) N.P.Allen and T.Hewitt: J. Inst Metals,51(1933),257.
- 7) U.Block and H.P.Stüwe: Z. Metallkde.,60(1969),709.
- 8) G.R.Belton and E.S.Tankins: Trans. TMS-AIME,233(1965),1892.
- 9) D.J.Girardi and C.A.Siebert: J. Metals,188(1950),1168.
- 10) K.Sano and H.Sakao: J. Japan Inst. Met.,19(1955),431.
- 11) D.R.Young: Ph.D. Thesis,University of London,(1965).
- 12) W.Pluschkell and H.-J.Engell: Z. Metallkde.,56(1965),450.
- 13) W.A.Fischer and W.Ackermann: Arch. Eisenhüttw.,37(1966),43.
- 14) M.M.A.El-Naggar, G.B.Horsley, and N.A.D.Parlee: Trans.
TMS-AIME,239(1967),1994.
- 15) J.Osterwald, G.Reimann, and W.Stichel: Z. Phys. Chem.,
66(1969),1.
- 16) M.M.A.El-Naggar and N.A.D.Parlee: Met. Trans.,1(1970),2975.
- 17) T.C.Wilder: Trans. TMS-AIME,236(1966),1035.
- 18) H.Rickert and H.Wagner: Electrochim. Acta,11(1966),83.
- 19) Z.Kozuka, K.Suzuki, T.Oishi, and J.Moriyama: J. Japan Inst.
Met.,32(1968),1132.
- 20) R.J.Fruehan and F.D.Richardson: Trans. TMS-AIME,245(1969),
1721.
- 21) C.R.Nanda and G.H.Geiger: Met. Trans.,1(1970),1235.
- 22) K.T.Jacob and J.H.E.Jeffes: Trans. Inst. Min. Met. Sec. C,
80(1971),C32.
- 23) A.D.Kulkarni: Met. Trans.,4(1973),1713.
- 24) R.Hiskes and W.A.Tiller: Mater. Sci. Eng.,2(1967/68),320.

- 25) J.Osterwald: Z. Phys. Chem.,49(1966),138.
- 26) S.H.Sadat-Darbandi: Doktor Ingenieur Dissertation,Technischen Universität Berlin,(1977).
- 27) K.Kiukkola and C.Wagner: J. Electrochem. Soc.,104(1957),379.
- 28) B.C.H.Steele: "Electromotive Force Measurements in High-temperature Systems",3,London,(1968).
- 29) C.M.Diaz and F.D.Richardson: Trans. Inst. Min. Met.,76(1967), 196.
- 30) G.K.Sigworth and J.F.Elliott: Can. Met. Quart.,13(1974),455.
- 31) G.Reimann: Doktor Ingenieur Dissertation,Technischen Universität Berlin,(1967).
- 32) J.F.Elliott: Met. Trans. B,7B(1976),17.

5. 液体Ni-Cu-O系の熱力学的性質

5.1 緒 言

酸素、窒素、水素、硫黄などのガス成分と液体金属との化学的な相互作用は工業的に極めて重要であるため、液体金属中のこれらガス成分の活量係数に及ぼす合金元素の影響に関しては、実験的あるいは理論的報告がかなり多くある。たとえば液体2元合金-酸素系については、Fe-Co-O系^{1)~5)}、Fe-Ni-O系^{2)~6)}、Fe-Cu-O系^{1) 6)}、Fe-Sn-O系³⁾、Co-Ni-O系^{2) 5)}、Co-Cu-O系^{7) 8)}、Ni-Cu-O系^{8) 9)}、Cu-Ag-O系^{10)~14)}、Cu-Au-O系¹⁵⁾、Cu-Ga-O系¹⁶⁾、Cu-In-O系¹⁷⁾、Cu-Ge-O系¹⁸⁾、Cu-Sn-O系^{11)~13) 19)}、Cu-Pb-O系²⁰⁾、Ag-Sn-O系¹³⁾、Ag-Pb-O系²¹⁾、Sn-Pb-O系²²⁾において、酸素の無限希薄における活量係数の合金組成依存性が調べられている。また液体のA-B2元合金中の酸素の無限希薄における熱力学的性質をA-O、B-O、A-Bの各2元系の熱力学的性質を用いて予測する、いわゆる準化学的モデルに基づいた理論に関してはAlcock and Richardson^{23) 24)}、Belton and Tankins⁷⁾、Fruehan and Richardson¹⁰⁾、Jacob and Jeffes²⁰⁾、Jacob and Alcock²⁵⁾らの報告があり、これらの妥当性が上に示された多くの系について実測値と比較することにより検討されてきた。しかしFe-Cu-O、Co-Cu-O、Ni-Cu-O系については、どの理論も実測値を定量的に予測することができておらず、より改良された理論の検討のためにも、これら3つの系に関する精度の高いデータが望まれるところである。

そこで本研究では、Fe-Cu-O、Co-Cu-O、Ni-Cu-O系のうちCaOで安定化されたジルコニア固体電解質の電解質領域に関する条件を十分満足し、酸素の飽和溶解度が最も大きいNi-Cu-O系に着目して、液体Ni-Cu合金中の酸素濃度を広く制御することにより酸素の無限希薄における活量係数を各合金組成について精度良く決定することにした。これが本研究の第一番目の目的である。

液体Ni-Cu合金中の酸素の活量に関する測定例^{8) 9) 31)~36)}は多くあるが、Niの融点(1726K)以上の温度における測定は、Tankinsら^{9) 32)}およびFischer and Janke⁸⁾によってしか行なわれていない。Tankinsら⁹⁾はH₂/H₂Oガス平衡法を用い1773Kおよび1823Kにおいて、酸

素の無限希薄における活量係数を液体 Ni-Cu 合金の全組成範囲にわたって決定している。さらに 20 mass per cent Cu、40 mass per cent Cu 合金については、1673~1873 K の温度範囲で酸素の液体 Ni-Cu 合金中への溶解の標準自由エネルギー変化の温度依存性を調べている。Fischer and Janke⁸⁾ は空気を参照電極とした起電力法を用い、1873 K において液体 Ni および Cu 中の酸素の活量に及ぼす Cu および Ni 添加の影響を調べることで、液体 Ni-Cu 合金中の酸素の活量係数の合金組成依存性を決定している。しかし、Fischer and Janke⁸⁾ による報告は測定点がかなりばらついていて、Tankins ら⁹⁾ による測定結果ほど明確な合金組成依存性が求められていない。

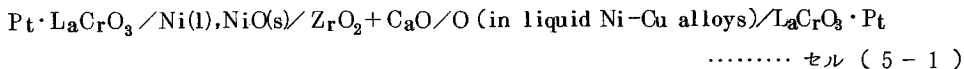
1950 年代において液体 Fe 中の酸素がその飽和溶解度までは Henry の法則に従わない¹⁾²⁶⁾ ということが明らかにされるまでは、一般に酸素を含む液体金属は酸素の飽和溶解度まで希薄溶液と考えられていた。しかし最近 20 年間に報告された液体金属-酸素系に関する論文には、液体 Fe²⁾ のみならず液体 Cu^{20)27)~29)}、液体 Ni³⁰⁾ 中の酸素も酸素濃度が高くなると Henry の法則から負に偏倚すると述べているものが多く見られる。これはそれ以前に比べて、酸素分析および酸素分圧の測定精度さらには実験技術が向上したためと考えられる。本研究においても、液体 Ni および Cu 中の酸素は Henry の法則から負に偏倚するという結論が、第 3、4 章において得られている。これらのことから、液体 Ni-Cu 合金中の酸素も、高酸素濃度では Henry の法則に従わないであろうということは容易に想像できる。

しかしながら液体 2 元合金中の酸素の熱力学的性質に着目した場合、酸素の無限希薄における活量係数に関しては、既に述べたようにその合金組成依存性が多くの系について報告されているが、Henry の法則からの偏倚の大きさつまり酸素の自己相互作用係数の合金組成依存性については、全く調べられていない。そこで本研究では、液体 Ni-Cu 合金中の酸素の飽和溶解度を測定し、酸素の無限希薄における活量係数の測定結果および液体 Ni-Cu 合金系の熱力学的諸量を用い、新しい解析方法によって液体 Ni-Cu 合金中の酸素の 1 次の自己相互作用係数も評価した。1 次の自己相互作用係数の合金組成依存性を決定することが、本研究の第 2 番目の目的である。さらに本研究において得られた結果をすべて用い、酸素を飽和した液体 Ni-Cu 合金中の Ni と Cu の活量および液体 Ni-Cu 合金中の酸素の活量におよぼす アルミナルツボの影響について考察した。

5.2 液体 Ni-Cu 合金中の酸素の活量測定

5.2.1 実験原理

CaO で安定化されたジルコニア固体電解質を用いた酸素濃淡電池・セル (5-1) を構成する。



セル (5-1) の起電力と温度を測定することにより、式 (5-1) を用いて液体 Ni-Cu 合金中の酸素の活量を求めることができる。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_o}{\{\text{Pe}(\text{O}_2)/P^\circ\}^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (5-1)$$

a_o : 液体 Ni-Cu 合金中の酸素の活量 (標準状態は P° における純粋な酸素ガス)

$\text{Pe}(\text{O}_2)$: Ni(l) + NiO(s) が示す平衡酸素分圧

P° : 標準圧力 (101325 Pa)

ここで白金線と LaCrO_3 との接合部分が均熱帯に入っているため、セル (5-1) の起電力 E に対して熱起電力を補正する必要はない。

液体 Ni-Cu 合金中の酸素が Henry の法則に従う酸素濃度においては、酸素の活量は無限希薄における活量係数 γ_o° と 3 元系 Ni-Cu-O における酸素原子のモル分率 $N_o [= n_o / (n_{\text{Ni}} + n_{\text{Cu}} + n_o)]$ を用いて、次のように表わすことができる。

$$a_o = \gamma_o^\circ N_o \quad \dots\dots\dots (5-2)$$

式 (5-1) に式 (5-2) を代入し整理すると式 (5-3) を得ることができる。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln N_o + \frac{RT}{2F} \left[\ln \gamma_o^\circ - \ln \left\{ \frac{\text{Pe}(\text{O}_2)}{P^\circ} \right\}^{1/2} \right] \quad \dots\dots\dots (5-3)$$

本研究においては、酸素濃度が重量濃度 [mass per cent O] で求められるので N_o に変換しなければならない。本系は 3 元系であるため、Fig. 5-1 に示した線分 $\alpha\beta$ 上 (Ni と Cu のモル比を一定に保った状態) で実験を行なうならば、式 (5-4) を用いて [mass per cent O] を N_o に変換することができる。

$$N_o = \frac{[\text{mass per cent O}] (X_{\text{Ni}} M_{\text{Ni}} + X_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}})}{(100 - [\text{mass per cent O}]) M_o + [\text{mass per cent O}] (X_{\text{Ni}} M_{\text{Ni}} + X_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}})} \quad \dots\dots\dots (5-4)$$

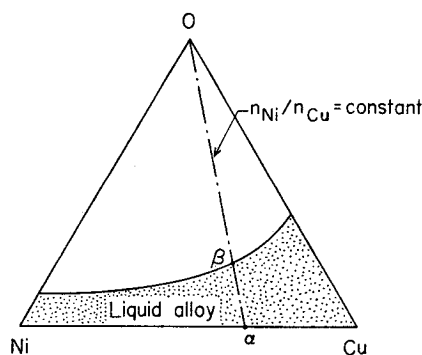


Fig.5-1 Schematic of the experimental region in the ternary system Ni-Cu-O.

M_i : 元素 i の原子量 ($M_O = 15.9994$, $M_{Ni} = 58.70$, $M_{Cu} = 63.546$)

$$X_{Ni} = n_{Ni} / (n_{Ni} + n_{Cu})$$

$$X_{Cu} = n_{Cu} / (n_{Ni} + n_{Cu})$$

n_i : 元素 i のモル数

Fig. 5-1 あるいは式 (5-4) から分るように、本研究における各合金組成に対する実験は、原子量として ($X_{Ni}M_{Ni} + X_{Cu}M_{Cu}$) なる値を有する純金属-酸素系の実験と同じである。

本研究温度 (1733K) においては、式 (5-5)、(5-6) を用いて式 (5-3) は最終的に式 (5-7) のように表わされる。

$$(RT/2F)/mV = 74.669 \quad \dots\dots\dots (5-5)$$

$$\frac{RT}{2F} \ln \left\{ \frac{P^e(O_2)}{P^o} \right\}^{1/2} / mV = -454.5 \pm 0.6 \quad \dots\dots\dots (5-6)$$

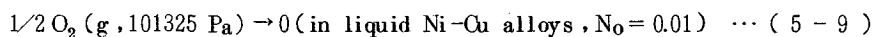
$$E(X_{Ni})/mV = 74.669 \ln N_O + \{74.669 \ln \gamma_o^o(X_{Ni}) + 454.5\}; X_{Ni} = \text{一定} \dots\dots\dots (5-7)$$

各合金組成についてのセル (5-1) の起電力を式 (5-7) に基づいて最小 2 乗法で処理することによって、1733K における各合金組成に関する酸素の無限希薄における活量係数を求めることができる。さらに、このようにして得られた $\ln \gamma_o^o(X_{Ni})$ を X_{Cu} に単回帰することにより、液体 Ni 中の酸素の活量係数に及ぼす Cu 添加の影響 ϵ_o^{Cu} を式 (5-8) に従い決定することができる。

$$\ln \gamma_o^o(X_{Ni}) - \ln \gamma_o^o(X_{Ni} = 1.0) = \epsilon_o^{Cu} X_{Cu}; (X_{Ni} \rightarrow 1) \quad \dots\dots\dots (5-8)$$

$\ln \gamma_o^o(X_{Ni} = 1.0)$: 液体 Ni 中の酸素の無限希薄における活量係数の対数
(第 3 章より $\ln \gamma_o^o(X_{Ni} = 1.0) = -1.389 \pm 0.013$; 1733K)

また酸素が液体合金中へ溶解するときの標準自由エネルギー変化は、反応式 (5-9) に従い式 (5-10) によって与えられる。



$$\Delta G^\circ (O) = RT \ln \{ r_O^\circ (X_{Ni}) / 100 \} \quad \cdots (5-10)$$

5.2.2 実験装置および実験方法

本研究に用いた装置図を Fig. 5-2 に示す。Ni と Cu のモル比が所定の値になるように精秤した純度 99.98 mass per cent Ni および純度 99.99 mass per cent Cu (合計 約125g) を高純度アルミナルツボに入れ、反応管の均熱帯位置に置いた。反応管内を精製したアルゴンガス雰囲気とした後、昇温し 1733 K に保持した。Cu および Ni が完全に融けてから、Ni の融点で補正した P_t - $P_t \cdot 13 \text{ Rh}$ 熱電対を入れたアルミナ保護管を熔融物中へ浸漬し、十分攪拌を行なって合金の均一化を計るとともに試料温度が正確に 1733K になるよう精密自動温度調節器を設定した。その後 1733 K に約 12 時間保ち、炉全体

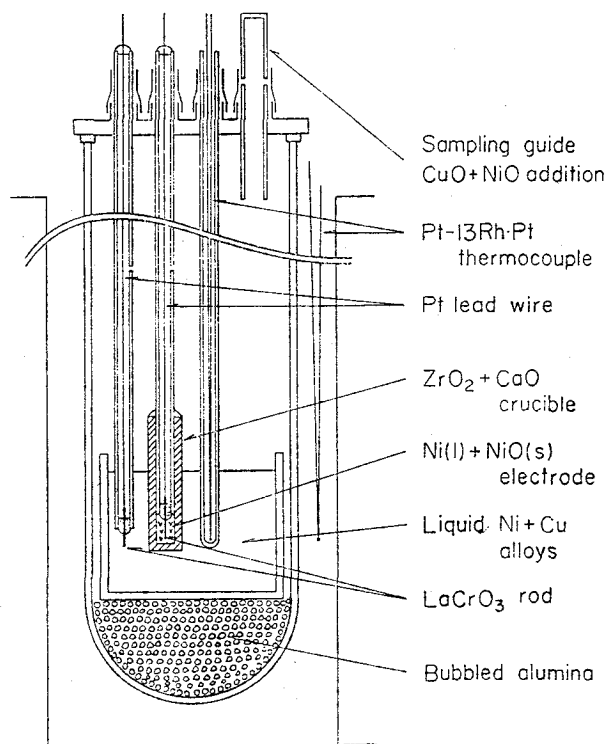


Fig.5-2 Schematic diagram of cell (5-1) in the reaction tube.

が熱的に安定状態になった後、熱電対用アルミナ保護管を反応管から取りはずし、ルツボ直上に保持していた安定化ジルコニアルツボおよび液体合金側リード線を熔融物中へ浸漬し、起電力測定を開始した。起電力測定開始後の試料温度は、精密自動温度調節器のみにより 1733K に保持した。安定化ジルコニア固体電解質を通しての酸素の漏れに起因した分極の影響をできるだけ少なくするため、安定化ジルコニアルツボを振動させながら起電力を測定した。ある酸素濃度に対する平衡起電力値としては、20～30 分間に ± 1 mV 以内の変動しか示さない値を採用した。平衡起電力が得られると安定化ジルコニアルツボを液体合金中から引き上げてルツボ直上に保持し、不透明石英管にて酸素分析用試料を吸い上げ、氷水中へ焼き入れた。液体合金中の酸素濃度は、液体合金と同じ Ni/Cu モル比をもつように混合した最純試薬の NiO 粉末と純度 99.9 mass per cent の Cu 粉末とを圧粉し、空気中において 1300 K で 20 時間熱処理した酸化物試料を適量添加することにより増加させた。酸化物添加と同時に、あらかじめ作成しておいた合金試料を、吸い上げた分析用試料に見合う量だけ添加し、ルツボ中の液体合金の量をほぼ一定に保つようにした。酸化物および合金試料を添加した後、ルツボ中の合金試料温度を 1733K にもどすため約 10 分間経過してから再び安定化ジルコニアルツボを試料中に浸漬し、起電力測定を再開した。酸素が Henry の法則に従う濃度領域においては、セル (5-1) の起電力を一定値だけ変化させるために添加すべき酸化物の量がわずかで良いため、平衡起電力は添加後約 10～20 分経過しただけで得られた。しかし、高酸素濃度においては、起電力が安定するまでに添加後約 20～40 分要した。酸素分析および窒素分析は、第 3 章において述べた方法で行なった。

5.2.3 実験結果

本研究では、10 per cent 間隔で $X_{Ni}=0.9\sim 0.1$ までの 9 種類の合金組成に対してセル (5-1) の起電力測定を行なった。起電力の測定値および酸素分析値を Table 5-1 に示す。得られた結果の一部として、Fig. 5-3 に $X_{Ni}=0.7, 0.1$ についてのデータの一部を示す。比較のため、第 3 章において求めた Ni-O 系についての結果の一部も示した。この図より、Ni-Cu-O 系については酸素濃度が $-7.5 < \ln N_o < -6.5$ の範囲内にあれば、実験誤差内で Henry の法則が成立していると思なして良いことが分る。

酸素の活量係数の対数 $\ln \gamma_o$ の酸素濃度 N_o に対する依存性をより明確に調べるため、 $X_{Ni}=0.9, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1$ についての $[E - 74.669 \ln N_o]$ と N_o との関係を Fig. 5-4 に示す。この図

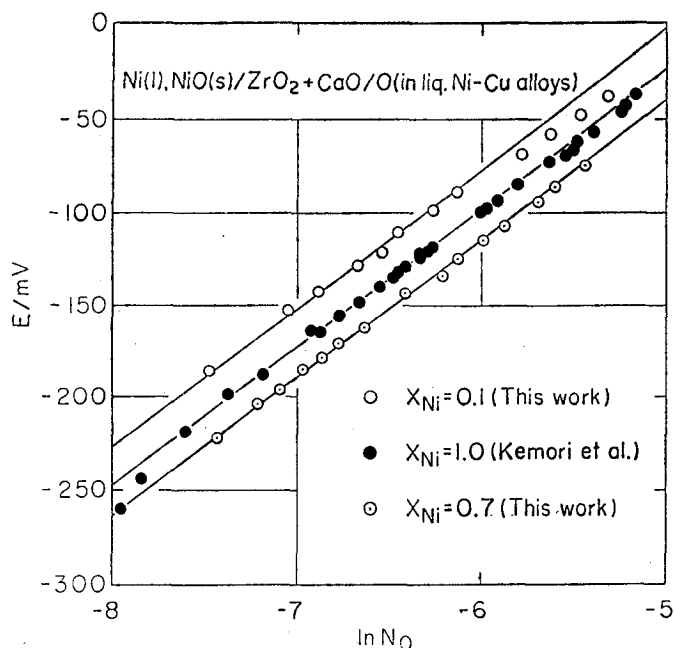


Fig.5-3 The variation of E with $\ln N_O$ at 1733 K.

からも、液体 Ni-Cu 合金中の酸素に関しては、実験誤差内で Henry の法則に従うとみなすことができる酸素濃度範囲が存在することが分る。しかし、酸素濃度が $N_O = 0.002$ を越えると Henry の法則から負に偏倚し始める。Tankins ら⁹⁾ は、1823 K において 50 mass per cent Ni-Cu 合金中の酸素は $N_O = 0.0044$ まで Henry の法則に従うと報告している。また彼らは液体 Ni 中の酸素についても、酸素の飽和溶解度まで Henry の法則に従うと報告³⁷⁾ している。しかし第 3、4 章において述べたように、液体 Ni および Cu 中の酸素は、飽和溶解度までは Henry の法則に従わないとする研究結果が最近では一般的である。このことから、液液 Ni-Cu 合金中の酸素も比較的高い酸素濃度においては Henry の法則に従わないと考えられ、Fig. 5-4 に示した本研究結果と矛盾しない。

Henry の法則に従っているとみなせる酸素濃度範囲内のデータから計算した各合金組成に対する結果を、Table 5-2 に示す。この表に示した値と式(5-7)、(5-10)を用いて計算した酸素が液体 Ni-Cu 合金中へ溶解するときの標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ(O)$ の合金組成依存性を Fig. 5-5 に示す。また各合金組成に対する $r_O^\circ(X_{Ni})$ の値は、Table 5-3 にまとめて示した。1773 K と 1823 K における Tankins ら⁹⁾ の結果および 1873 K における Fischer and Janke

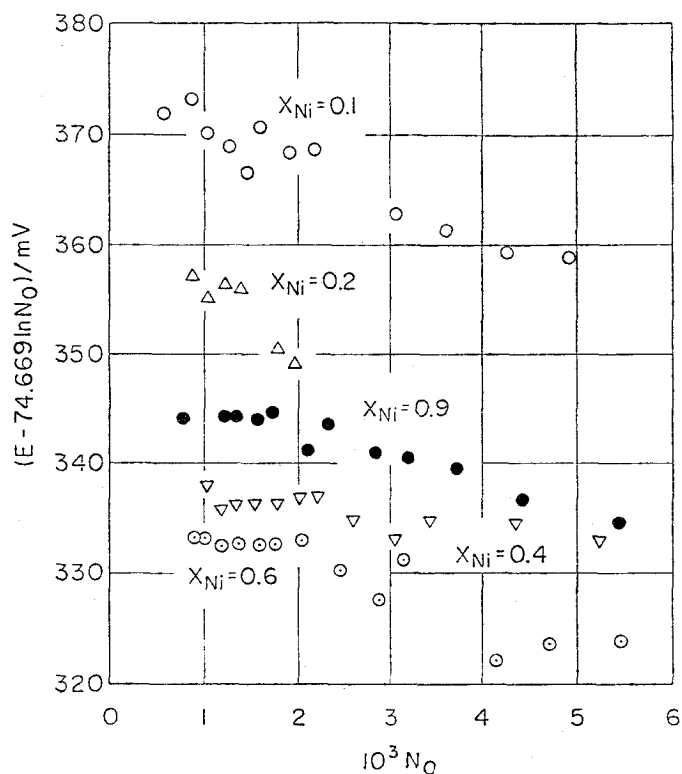


Fig.5-4 The variation of $[E - (RT/2F)\ln N_O]$ with N_O at 1733 K.

Table 5-2 $E = (RT/2F)\ln N_O + (RT/2F)[\ln \gamma_O^\circ - \ln \{P^\circ(O_2)/P^\circ\}^{1/2}]$ at 1733 K.

X_{Ni}	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5
$(RT/2F)[\ln \gamma_O^\circ - \ln \{P^\circ(O_2)/P^\circ\}^{1/2}]/mV$	344.4	338.6	333.9	332.8	331.6
X_{Ni}	0.4	0.3	0.2	0.1	
$(RT/2F)[\ln \gamma_O^\circ - \ln \{P^\circ(O_2)/P^\circ\}^{1/2}]/mV$	336.6	337.3	336.2	370.3	

8) の結果も一緒に、Fig. 5 - 5 に示した。さらに Ni-O 系および Cu-O 系についての 1733, 1773, 1823, 1873 K における $\Delta G^\circ(O)$ の値も示した。Ni-O 系の $\Delta G^\circ(O)$ としては、第 3 章の結果を採用した。Cu-O 系の $\Delta G^\circ(O)$ についても第 4 章において求められているが、その測定温度範囲が 1373 ~

1573 Kと本研究の温度に比較してかなり低いので、温度範囲が 1373~1773 Kまで及んでいる Kulkarni²⁹⁾ の値を Cu-O 系の $\Delta G^\circ(O)$ として採用した。第 3 章における Ni-O 系の $\Delta G^\circ(O)$ の値が、

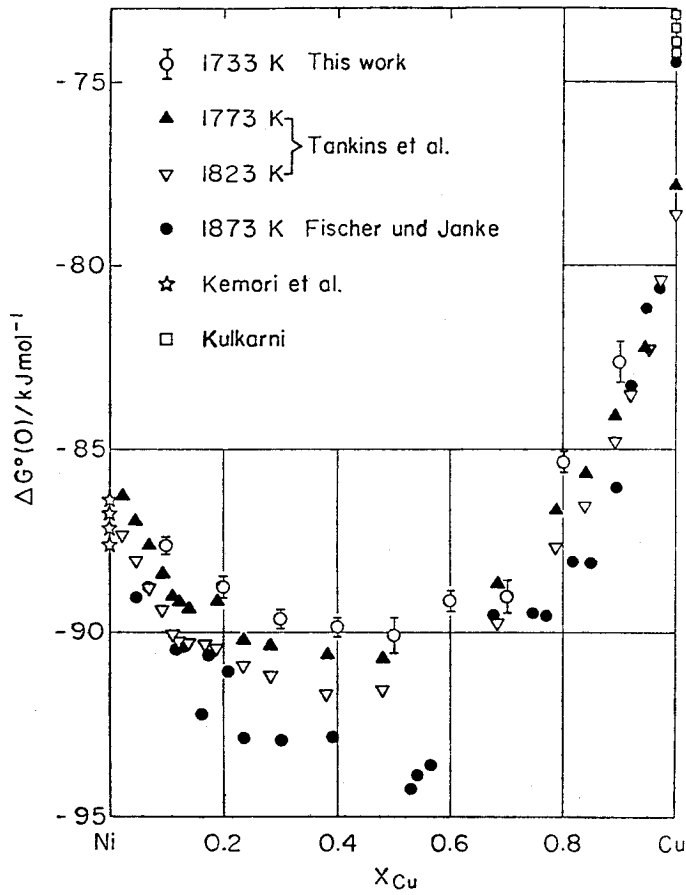


Fig.5-5 The variation of $\Delta G^\circ(O)$ with X_{Cu} .

Table 5-3 Activity coefficients of oxygen at infinite dilution in liquid Ni-Cu alloys at 1733 K.

X_{Ni}	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5
γ_O°	0.229	0.212	0.199	0.196	0.193
X_{Ni}	0.4	0.3	0.2	0.1	
γ_O°	0.206	0.208	0.268	0.324	

各温度において本研究、Tankinsら、および Fischer and Janke の結果を $X_{Ni}=1.0$ まで外挿したときの値と良く合っていることが分る。この一致は、Ni-O系の $\Delta G^\circ(O)$ として第3章の結果が非常に信頼できることを示していると考えられる。

Fig. 5-5より、本研究結果(1733 K)はTankinsらの結果(1773 K, 1823 K)と合金組成依存性において、非常に良く一致していることが分る。Fischer and Jankeの結果(1873 K)は、ばらつきが大きく明確な合金組成依存性を示していないものの、本研究およびTankinsらの結果から得られる $\Delta G^\circ(O)$ の温度依存性については比較的良く満足している。図に示したこれらのデータから、液体 Ni-Cu 合金については $X_{Ni}=1.0 \sim 0.1$ の範囲内では、酸素が溶解するときの標準エントロピー変化 $\Delta S^\circ(O)$ が正であると結論することができる。高 Cu 濃度側 ($X_{Cu}=0.9 \sim 1.0$) では測定点のばらつきが大きく、明確な温度依存性は得られていないが、Cu-O系の $\Delta S^\circ(O)$ が負であることを考慮すると、 $\Delta S^\circ(O)$ の負から正への変化は $X_{Cu}=0.9 \sim 1.0$ の範囲内で起こると思われる。

液体 Ni 中の酸素の活量係数に及ぼす Cu 添加の影響 ϵ_o^{Cu} を調べるために、 $[\ln \gamma_o^\circ(X_{Ni}) - \ln \gamma_o^\circ(X_{Ni}=1.0)]$ と X_{Cu} との関係を図 5-6 に示す。液体 Ni についての ϵ_o^{Cu} に関しては、Chiang and Chang³⁸⁾ によってこれまでの研究結果^{8) 9) 36)} が1つの式にまとめられている。

$$\epsilon_o^{Cu} \pm 0.3 = \frac{-16000}{(T/K)} + 8.39 \quad \dots\dots\dots (5-11)$$

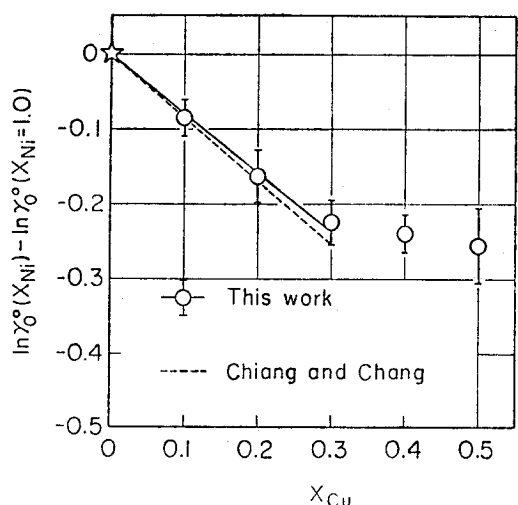


Fig.5-6 The variation of $\ln \gamma_o^\circ$ with X_{Cu} at 1733 K.

図に示した破線は、本研究温度（1733 K）における式（5-11）の値に基づいており、本研究結果と良好な一致を示していることが分る。

液体 Cu 中の酸素の活量係数に及ぼす Ni 添加の影響 ϵ_0^{Ni} についても、同様の手法により式（5-12）を用いて求めることができる。

$$\ln \gamma_0^\circ(X_{\text{Ni}}) - \ln \gamma_0^\circ(X_{\text{Ni}}=0) = \epsilon_0^{\text{Ni}} X_{\text{Ni}} ; (X_{\text{Cu}} \rightarrow 1) \cdots \cdots (5-12)$$

しかしながら Cu-O 系については 1673 K 以上における酸素の活量測定の実例が非常に少なく、またそれらの測定結果についても、Fig. 5-5 に示した Tankins らと Fischer and Janke の結果から明らかなようにその温度依存性の精度が非常に悪い。したがって、本研究温度における $\ln \gamma_0^\circ(X_{\text{Ni}}=0)$ の推定値が大きな誤差をもつと考えられる。さらに Fig. 5-5 から分るように、液体 Cu 中の酸素の活量係数は少量の Ni を添加することにより急激に減少するので、精度良く ϵ_0^{Ni} を決定するためには、 $0 < X_{\text{Ni}} < 0.1$ における $\ln \gamma_0^\circ(X_{\text{Ni}})$ が必要である。以上の理由により、本研究では ϵ_0^{Ni} の値の導出を行なわなかった。

5.3 液体 Ni-Cu 合金中の酸素の飽和溶解度測定

5.3.1 実験装置および実験方法

本研究に用いた装置の概略図は、Fig. 3-1 に示した図と同じである。酸素をほとんど含まない液体 Ni-Cu 合金を NiO と平衡させた場合、合金中へ酸素とともに Ni も同じモル数だけ溶解するので、Ni と Cu のモル比がごくわずかではあるが、最初の値と異なることになる。NiO が溶解することに起因した誤差をできるだけ少なくするため、予備実験により求めた 1733 K における酸素の飽和溶解度のおよその値に基づいて、Ni と Cu の酸化物（酸素の活量測定において用いた合金試料と同じ Ni/Cu モル比をもった添加用酸化物試料）を合金試料と一緒に NiO で内張りしたアルミナルツボ中で溶解することにした。このようにすることによって、NiO と平衡する液体合金中の Ni/Cu モル比と Fig. 5-1 に示した点 β における Ni/Cu モル比との差は、酸素の活量測定温度（1733 K）近傍で最も小さくなるであろう。

液体 Ni-Cu 合金と NiO との真の平衡に及ぼすアルミナルツボの影響を避けるため、高純度アル

ミナルツボの内側にNiOを約0.8mmの厚さに内張りし、空気中において1473 Kで10時間焼成した。このような処理をアルミナルツボに対してもう1回繰り返した後、第2番目のNiO層の上に合金試料と平衡させるNiOを蒸留水で十分練り約1.5mmの厚さに塗って400 Kで乾燥させた。このアルミナルツボ中へNi-Cu合金試料とNiとCuの酸化物試料を入れ、その上にNiO粉末を約2 g置いた状態でアルゴンガス雰囲気中において溶解した。その後所定の温度に約10時間保持し、NiOと平衡させた。溶解後、試料採取口より試料表面を見たところ、液体合金は上に置いたNiO粉末によって完全におおわれていた。試料温度は酸素分析用試料の採取前後に、ルツボ直上に保持していたPt-Pt・13 Rh熱電対を入れたアルミナ保護管（その先端はMgOで安定化されたZrO₂ルツボによって保護されている）を約10分間熔融試料中へ浸漬することにより測定した。第2番目の測定温度以降は各温度に最低2時間保持した後、酸素分析用試料を採取した。Ni-O系およびCu-O系の場合と同様に酸素分析と同時に窒素分析も行ない、その結果から、分析用試料採取時に反応管内に空気がほとんど入らなかったことを確認した。酸素分析の方法は、既に第3章において詳しく述べている。

5.3.2 実験結果

Table 5-4 に各合金組成に対する酸素分析値と温度を示す。酸素濃度の対数と温度の逆数の関係は、Fig. 5-7 に示した。比較のため、第3章において求めたNi-O系の酸素の飽和溶

Table 5-4 Solubility limits of oxygen in liquid Ni-Cu alloys in equilibrium with NiO.

T/K	mass per cent O	T/K	mass per cent O	T/K	mass per cent O
$X_{Ni}=1.0$		$X_{Ni}=0.9$		$X_{Ni}=0.8$	
1733	0.3060	1710	0.3195	1682	0.3016
$X_{Ni}=0.7$		1729	0.3701	1712	0.3889
1733	0.5207	1748	0.4441	1736	0.4808
$X_{Ni}=0.6$		1770	0.5096	1765	0.5680
1660	0.3273	1796	0.6090	1792	0.7162
1705	0.4679	$X_{Ni}=0.5$		$X_{Ni}=0.4$	
1752	0.6748	1633	0.2869	1627	0.2941
1795	0.9336	1679	0.4203	1680	0.4827
$X_{Ni}=0.3$		1724	0.6515	1734	0.7192
1600	0.2591	1770	0.8682	1780	1.0237
1668	0.4810	$X_{Ni}=0.2$		$X_{Ni}=0.1$	
1736	0.7756	1733	0.8733	1600	0.3275
1795	1.2482			1668	0.6019
				1735	1.0512
				1787	1.4944

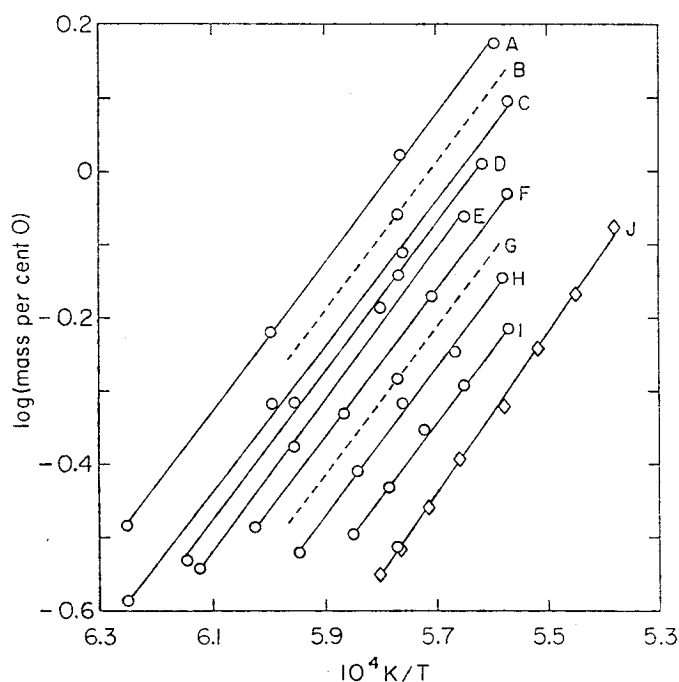


Fig.5-7 Solubility limits of oxygen in liquid Ni-Cu alloys in equilibrium with NiO. A,B,C,D,E,F,G,H,I, and J : $X_{Ni} = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, \text{ and } 1.0$, respectively.

解度の結果も一緒に示した。図に示した直線は、Table 5-4 に与えられた測定値に基づいて最小2乗法により決定したものであるが、それらの勾配が合金組成に依存せず、しかもNi-O系の結果を表わす直線の勾配と良く一致していることが分る。図に示した $X_{Ni} = 0.2, 0.7$ に対する破線は、 $X_{Ni} = 0.2, 0.7$ についての測定を1733Kにおいてしか行なわなかったため、残りの7組成 ($X_{Ni} = 0.9, 0.8, 0.6 \sim 0.3, 0.1$) の勾配の平均値を $X_{Ni} = 0.2, 0.7$ の勾配に等しいと仮定して描いている。本研究においてもNi-O系の酸素の飽和溶解度を1733 Kにて測定したが、その結果は Fig. 5-7 から明らかなように、第3章における測定結果と非常に良く一致している。

液体Ni-Cu合金の酸素の飽和溶解度に関しては、Kulkarni³⁵⁾あるいはKayahara³⁶⁾がそれぞれ1673Kおよび1573Kにおいて測定しているが、その合金組成依存性は互いに異なり、しかも

どちらの測定も Ni の融点 (1726K) 以下で行なわれているため、Ni-Cu 合金の全組成範囲にわたっては測定されていない。そこで Table 5-5 に示した各式から計算した 1733, 1673, 1573K における Ni-Cu 合金の酸素の飽和溶解度を Fig. 5-8 に示し、Kulkarni³⁵⁾ および Kayahara³⁶⁾ の結果も一緒に示した。ただし、1733K における $X_{Ni} = 1.0, 0.7, 0.2$ の結果は直接測定値である。1733K における本研究結果と 1673K における Kulkarni の結果とは、合金組成依存性に関しては良

Table 5-5 Solubility limits of oxygen in liquid Ni-Cu alloys in equilibrium with NiO.

$$\log(\text{mass per cent O}) = A/T + B$$

X_{Ni}	A/K	B	T/K
1.0	-11030	5.847	1722 - 1859
0.9	-10050	5.382	1710 - 1796
0.8	-10110	5.496	1682 - 1792
0.7	-10110	5.550	1733
0.6	-10050	5.567	1660 - 1795
0.5	-10360	5.801	1633 - 1770
0.4	-10160	5.722	1627 - 1780
0.3	-9930	5.620	1600 - 1795
0.2	-10110	5.775	1733
0.1	-10140	5.859	1600 - 1787

く合っているように見えるが、定量的には本研究と Kulkarni の結果はかなり異なっており、Kayahara らの結果と良好な一致を示している。Fig. 5-8 に示した本研究結果から、液体 Ni-Cu 合金の酸素の飽和溶解度の合金組成依存性は、全域にわたって Cu 濃度とともに増加すると言い表わすことができる。この結果は、Fe-Cr-O 系³⁹⁾ あるいは Fe-Ni-O 系⁶⁾ の結果とは、その合金組成依存性においてかなり異なっている。Elliott⁴⁰⁾ によって推奨された Cu-O 系の状態図によると、約 1623 K 以上では液体 Cu は標準圧力 (101325 Pa) における純粋な酸素ガスと平衡することができ、この時の酸素の溶解度は 1733K においておよそ $N_0 = 0.134$ である。したがって純粋な液体 Cu に近づくとつれて液体 Ni-Cu 合金の酸素の飽和溶解度は、急激に大きくなると考えられる。本研究における $X_{Ni} = 0.1$ の結果が他の合金組成の結果に比べてかなり大きいのは、このためと思われる。

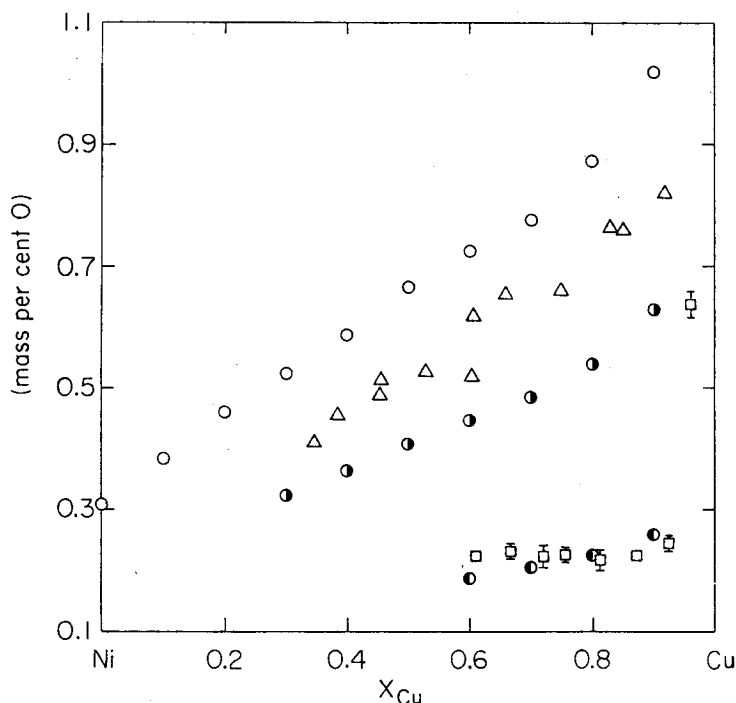
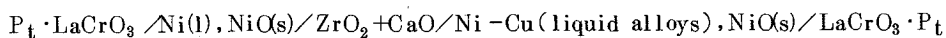


Fig.5-8 Solubility limits of oxygen in liquid Ni-Cu alloys in equilibrium with NiO at 1733, 1673, and 1573 K.

○, ●, ◻ : this work (1733, 1673, 1573 K); △ : Kulkarni (1673 K); ◻ : Kayahara et al. (1573 K).

5.4 考 察

Ni-O系の酸素の活量はアルミナルツボを用いて高酸素濃度まで精度良く測定することができるが、Cu-O系に関してはアルミナルツボを用いて測定した高酸素濃度における酸素の活量係数と濃度の関係がアルミナルツボを用いないで測定した Cu(l)-Cu₂O(s,l)平衡における酸素の活量係数と飽和溶解度の関係と大きく異なることが、第3章および第4章において示された。本合金系においてもCuが含まれているため、高酸素濃度領域における測定では、Ni-Cu-O 3元系の酸素の真の活量が求められていないかもしれない。このことを確認するためには、次に示すセル(5-2)の起電力を測定し、この起電力には酸素の飽和溶解度が対応しているので、これらの関係を高酸素濃度におけるセル(5-1)の起電力と酸素濃度の関係と比較すればよい。



.....セル(5-2)

もし高酸素濃度においてアルミナルツボを用いた実験では、Ni-Cu-O 3元系における酸素の活量の真の値が測定されていないことが確認されたならば、式(5-13)に従って、各合金組成に対する酸素の1次の自己相互作用係数 $\varepsilon_o^0(X_{Ni})$ を評価することができ、その合金組成依存性を決定することができる。

$$\varepsilon_o^0(X_{Ni}) = \frac{E^*(X_{Ni}) - (RT/2F) \ln N_o^*(X_{Ni}) - (RT/2F) [\ln \gamma_o^0(X_{Ni}) - \ln \{P^e O_2 / P^e\}^{1/2}]}{(RT/2F) N_o^*(X_{Ni})} \quad \dots\dots\dots (5-13)$$

$E^*(X_{Ni})$: 合金組成 X_{Ni} についてのセル(5-2)の起電力

$N_o^*(X_{Ni})$: 合金組成 X_{Ni} についての酸素の飽和溶解度(モル分率)

しかし、セル(5-2)の両側の電極には NiO と平衡している液体金属および合金が存在するため、安定化ジルコニア固体電解質の浸食が早く、平衡起電力が得られる前に測定を中止せざるをえなかった。そこで本研究では、新しい解析方法によりセル(5-2)の起電力を評価した。

3元系 A-B-O に対する Gibbs-Duhem の式は、次のように書ける。

$$n_A d \ln f_A + n_B d \ln f_B + n_O d \ln f_O = 0 \quad \dots\dots\dots (5-14)$$

n_i : 成分 i のモル数

f_i : 成分 i の活量係数

ここで濃度として次の式によって定められる原子比濃度を用いると、

$$X_A = n_A / (n_A + n_B) \quad \dots\dots\dots (5-15)$$

$$X_B = n_B / (n_A + n_B) \quad \dots\dots\dots (5-16)$$

$$X_O = n_O / (n_A + n_B) \quad \dots\dots\dots (5-17)$$

式(5-14)は次のように書ける。

$$X_A d \ln f_A + (1-X_A) d \ln f_B + X_O d \ln f_O = 0 \quad \dots\dots\dots (5-18)$$

式(5-18)の各項について dX_O および dX_A に対する微分商をそれぞれ考えると、

$$X_A \left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial X_O} \right) + (1-X_A) \left(\frac{\partial \ln f_B}{\partial X_O} \right) + X_O \left(\frac{\partial \ln f_O}{\partial X_O} \right) = 0 \quad \dots\dots (5-19)$$

$$X_A \left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial X_A} \right) + (1-X_A) \left(\frac{\partial \ln f_B}{\partial X_A} \right) + X_O \left(\frac{\partial \ln f_O}{\partial X_A} \right) = 0 \quad \dots\dots\dots (5-20)$$

上の2つの式が得られる。さらに式(5-19)を X_A で、式(5-20)を X_O で偏微分することにより、次の式がそれぞれ導かれる。

$$\left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial X_O} \right) + X_A \left(\frac{\partial^2 \ln f_A}{\partial X_A \partial X_O} \right) - \left(\frac{\partial \ln f_B}{\partial X_O} \right) + (1-X_A) \left(\frac{\partial^2 \ln f_B}{\partial X_A \partial X_O} \right) + X_O \left(\frac{\partial^2 \ln f_O}{\partial X_A \partial X_O} \right) = 0$$

\dots\dots\dots (5-21)

$$X_A \left(\frac{\partial^2 \ln f_A}{\partial X_O \partial X_A} \right) + (1-X_A) \left(\frac{\partial^2 \ln f_B}{\partial X_O \partial X_A} \right) + \left(\frac{\partial \ln f_O}{\partial X_A} \right) + X_O \left(\frac{\partial^2 \ln f_O}{\partial X_O \partial X_A} \right) = 0$$

\dots\dots\dots (5-22)

式(5-21)から式(5-22)を引き、 $\ln f_i$ が状態量であることに注意して整理すると、最終的に次の式が得られる。

$$\left(\frac{\partial \ln f_O}{\partial X_A} \right) = \left(\frac{\partial \ln (f_A/f_B)}{\partial X_O} \right) \quad \dots\dots\dots (5-23)$$

ここで Fig. 5-1 に示した線分 $\alpha\beta$ 上では、式(5-24)が成立することが、第3章および第4章の結果より明らかである。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln f_O}{\partial X_A} \right)_{X_A=C} &= \left(\frac{\partial \ln f_O}{\partial X_A} \right)_{\substack{X_A=C \\ X_O=0}} + \left(\frac{\partial^2 \ln f_O}{\partial X_A \partial X_O} \right)_{\substack{X_A=C \\ X_O=0}} X_O \\ &= \left(\frac{\partial \ln f_O^\circ}{\partial X_A} \right)_{X_A=C} + \left(\frac{\partial \alpha_O^\circ}{\partial X_A} \right)_{X_A=C} X_O \quad \dots\dots\dots (5-24) \end{aligned}$$

ただし $\ln f_O^\circ = \lim_{X_O \rightarrow 0} (\ln f_O)$: $X_A=C$ における酸素の無限希薄における活量係数

$\alpha_O^\circ = \left(\frac{\partial \ln f_O}{\partial X_O} \right)_{X_O=0}$: $X_A=C$ における酸素の1次の自己相互作用係数

式(5-23)は式(5-25)のような積分形に書けるので、

$$d \{ \ln (f_A/f_B) \} = \left(\frac{\partial \ln f_O}{\partial X_A} \right) dX_O \quad \dots\dots\dots (5-25)$$

式(5-25)に式(5-24)を代入し、Fig. 5-1の線分 $\alpha\beta$ に沿って $X_O=0$ から $X_O=X_O^*$ (原子比濃度で表わした酸素の飽和溶解度)まで積分すると、

$$\ln \left(\frac{f_A}{f_B} \right)_{\substack{X_A=C \\ X_O=X_O^*}} = \ln \left(\frac{f_A}{f_B} \right)_{\substack{X_A=C \\ X_O=0}} + \left(\frac{\partial \ln f_O^0}{\partial X_A} \right)_{X_A=C} X_O^* + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_O^0}{\partial X_A} \right)_{X_A=C} X_O^{*2} \quad \dots\dots\dots (5-26)$$

が得られる。したがって、酸素を飽和した液体合金A-B中のAとBの活量比 a_A^*/a_B^* は式(5-27)によって与えられる。

$$\ln \left(\frac{a_A^*}{a_B^*} \right)_{X_A=C} = \ln \left(\frac{X_A}{1-X_A} \right)_{X_A=C} + \ln \left(\frac{f_A}{f_B} \right)_{\substack{X_A=C \\ X_O=0}} + \left(\frac{\partial \ln f_O^0}{\partial X_A} \right)_{X_A=C} X_O^* + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_O^0}{\partial X_A} \right)_{X_A=C} X_O^{*2} \quad \dots\dots\dots (5-27)$$

さて、セル(5-2)の起電力 E^* は次のように表わすことができる。

$$E^* = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_O^*}{a_O^e} \quad \dots\dots\dots (5-28)$$

a_O^* : NiOと平衡する液体Ni-Cu合金中の酸素の活量

a_O^e : NiOと平衡する液体Ni中の酸素の活量

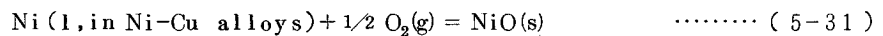
セル(5-2)の両側の電極においては、それぞれ次の平衡反応が成立し、その平衡定数は次のように表わすことができる。

(i)左極において



$$K(5-29) = \frac{a_{\text{NiO}}^e}{a_{\text{Ni}}^e a_{\text{O}}^e} \quad \dots\dots\dots (5-30)$$

(ii)右極において



$$K(5-31) = \frac{a_{\text{NiO}}^*}{a_{\text{Ni}}^* a_{\text{O}}^*} \quad \dots\dots\dots (5-32)$$

ここで $K(5-29) = K(5-31)$ であり、また NiO(s) と $\text{Cu}_2\text{O(l)}$ の安定性から考えて液体 Ni-Cu 合金と平衡する NiO の活量は液体 Ni と平衡する NiO の活量と等しい ($a_{\text{NiO}}^* = a_{\text{NiO}}^e$) とみなせるため、セル (5-2) の起電力 E^* は次のように表わされる。

$$E^* = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ni}}^e}{a_{\text{Ni}}^*} \quad \dots\dots\dots (5-33)$$

a_{Ni}^e : NiO と平衡する液体 Ni の活量

a_{Ni}^* : NiO と平衡する液体 Ni-Cu 合金中の Ni の活量

$\text{Ni}=\text{A}$ 、 $\text{Cu}=\text{B}$ と考えると、先に述べたように A-B 合金と平衡する AO の活量は合金組成によって変化せず、さらに A と平衡する AO の活量と等しいとみなせるため、Fig. 5-1 に示した液体 A-B 合金の酸素の飽和溶解度曲線上において、次の式が成立する。

$$\begin{aligned} d \ln a_{\text{A}}^* + d \ln a_{\text{O}}^* &= d \ln a_{\text{AO}}^* (= d \ln a_{\text{AO}}^e) \\ &= 0 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (5-34)$$

また活量を用いた A-B-O 系に対する Gibbs-Duhem の式は、酸素の飽和溶解度曲線上で、

$$X_{\text{A}} d \ln a_{\text{A}}^* + (1-X_{\text{A}}) d \ln a_{\text{B}}^* + X_{\text{O}} d \ln a_{\text{O}}^* = 0 \quad \dots\dots\dots (5-35)$$

となる。式 (5-34) を式 (5-35) に代入して $\ln a_{\text{O}}^*$ を消去し、式 (5-27) の左辺に着目して次のように変形することができる。

$$d \ln a_{\text{A}}^* = \left(\frac{1-X_{\text{A}}}{1-X_{\text{O}}^*} \right) d \ln \left(\frac{a_{\text{A}}^*}{a_{\text{B}}^*} \right) \quad \dots\dots\dots (5-36)$$

A-B-O 系の酸素の飽和溶解度曲線に沿って A-O 系から B-O 系へ式 (5-36) を積分すると、式 (5-36) の左辺は次のようになる。

$$\begin{aligned} \int_{X_{\text{A}}=1.0}^{X_{\text{A}}=\text{C}} d \ln a_{\text{A}}^* &= \ln \frac{a_{\text{A}}^*}{a_{\text{A}}^e} \\ &= \frac{-2FE^*}{RT} [\because \text{式 (5-33)}] \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (5-37)$$

したがって、 $(1-X_{\text{A}})/(1-X_{\text{O}}^*)$ を $\ln(a_{\text{A}}^*/a_{\text{B}}^*)$ に対して図に示し、式 (5-36) の右辺を図式積

分によって評価することにより、セル (5-2) の起電力 E^* を求めることができる。

$\ln(a_A^*/a_B^*)$ の値は式 (5-27) から求められるが、濃度として原子比濃度 X_i を用いているため、モル分率 N_i を用いた場合の式に変換しておかねばならない。式 (5-27) の左辺および右辺の第 1、2 項に関しては、変換する必要はない。式 (5-27) の右辺の原子比濃度を用いた場合の $\ln f_o^\circ$ 、 α_o° は、モル分率を用いた場合の $\ln r_o^\circ$ 、 ε_o° に次のようにして変換できる。

(i) $X_A = C$ における $\ln f_o^\circ$ と $\ln r_o^\circ$ の関係

液体合金中の酸素原子の化学ポテンシャルは、原子比濃度およびモル分率を用いてそれぞれ次のように表わすことができる。

$$\mu_o = \mu_o^\circ(X_o) + RT \ln(f_o X_o) \quad \cdots \cdots (5-38)$$

$$= \mu_o^\circ(N_o) + RT \ln(r_o N_o) \quad \cdots \cdots (5-39)$$

ここで $\mu_o^\circ(X_o)$ 、 $\mu_o^\circ(N_o)$ は各濃度を用いた場合の標準状態における酸素原子の化学ポテンシャルを表わしているが、どちらの濃度を用いた場合も標準圧力 (101325 Pa) における純粋な酸素ガスを標準状態にしているため、 $\mu_o^\circ(X_o) = \mu_o^\circ(N_o)$ となる。したがって

$$\ln f_o = \ln r_o + \ln(N_o / X_o) \quad \cdots \cdots (5-40)$$

となる。また N_o と X_o の間には次の関係が成立するので、

$$N_o = X_o / (1 + X_o) \quad \cdots \cdots (5-41)$$

式 (5-40) の両辺の $X_o \rightarrow 0$ ($N_o \rightarrow 0$) における極限值を考えると、

$$\ln f_o^\circ = \ln r_o^\circ \quad \cdots \cdots (5-42)$$

となる。

(ii) $X_A = C$ における α_o° と ε_o° の関係

どのような濃度を用いても一定温度においては、酸素原子の化学ポテンシャルと酸素の活量の間には次式が成立する。

$$\begin{aligned} d\mu_o &= RT \, d \ln(f_o X_o) \\ &= RT \, d \ln(r_o N_o) \end{aligned} \quad \cdots \cdots (5-43)$$

したがって、式 (5-44) が得られる。

$$d \ln r_o = d \ln f_o + d \ln \left(\frac{X_o}{N_o} \right) \quad \dots\dots\dots (5-44)$$

式 (5-44) の両辺を $X_A=C$ のもとで N_o について偏微分すると、

$$\left(\frac{\partial \ln r_o}{\partial N_o} \right)_{X_A=C} = \left(\frac{\partial \ln f_o}{\partial X_o} \right)_{X_A=C} \left(\frac{\partial X_o}{\partial N_o} \right)_{X_A=C} + \left(\frac{\partial \ln (X_o/N_o)}{\partial N_o} \right)_{X_A=C} \quad \dots\dots\dots (5-45)$$

となる。ここで式 (5-45) の各項の $X_o \rightarrow 0$ ($N_o \rightarrow 0$) における極限值を考えると、次の関係式を導くことができる。

$$(\epsilon_o^0)_{X_A=C} = (\alpha_o^0)_{X_A=C} + 1 \quad \dots\dots\dots (5-46)$$

式 (5-46) より α_o^0 の合金組成依存性は、 ϵ_o^0 のそれと同じことが分る。したがって式 (5-27) は、モル分率を用いた場合の r_o^0 、 ϵ_o^0 および Ni-Cu 系の各成分の活量係数 r_{Ni} 、 r_{Cu} を用いて、次のように書き直すことができる。

$$\ln \left(\frac{a_{Ni}^*}{a_{Cu}^*} \right)_{X_{Ni}=C} = \ln \left(\frac{X_{Ni}}{1-X_{Ni}} \right)_{X_{Ni}=C} + \ln \left(\frac{r_{Ni}}{r_{Cu}} \right)_{X_{Ni}=C} + \left(\frac{\partial \ln r_o^0}{\partial X_{Ni}} \right)_{X_{Ni}=C} X_o^* + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \epsilon_o^0}{\partial X_{Ni}} \right)_{X_{Ni}=C} X_o^{*2} \quad \dots\dots\dots (5-47)$$

$$\text{ただし } X_o^* = \frac{[\text{mass per cent O}](M_{Ni} X_{Ni} + M_{Cu} X_{Cu})}{(100 - [\text{mass per cent O}])M_o} \quad \dots\dots\dots (5-48)$$

式 (5-47) において ϵ_o^0 はまだ未知であるが、もし $\left| (\partial \ln r_o^0 / \partial X_{Ni})_{X_{Ni}=C} \right| \approx \left| \frac{1}{2} (\partial \epsilon_o^0 / \partial X_{Ni})_{X_{Ni}=C} \times 10^{-1} \right|$ であれば、式 (5-47) の右辺の最後の項は無視できる。無視できるかどうかは、まず無視して得られた ϵ_o^0 の合金組成依存性より判断し、その結果無視できなければ、得られた $(\partial \epsilon_o^0 / \partial X_{Ni})_{X_{Ni}=C}$ の値を用いて再度 ϵ_o^0 を計算すれば実際上問題ないであろう。

Fig. 5-9 に式 (5-36) における $(1-X_{Ni})/(1-X_o^*)$ と $\ln(a_{Ni}^*/a_{Cu}^*)$ の関係を示す。この図を図式積分することによって得られたセル (5-2) の起電力を Table 5-6 に示す。

高酸素濃度において液体 Ni-Cu 合金中の酸素の真の活量が、アルミナルツボを用いて測定できるかどうかを調べるため、 $X_{Ni}=0.9, 0.5, 0.1$ についてのセル (5-1) の起電力と酸素濃度の関係お

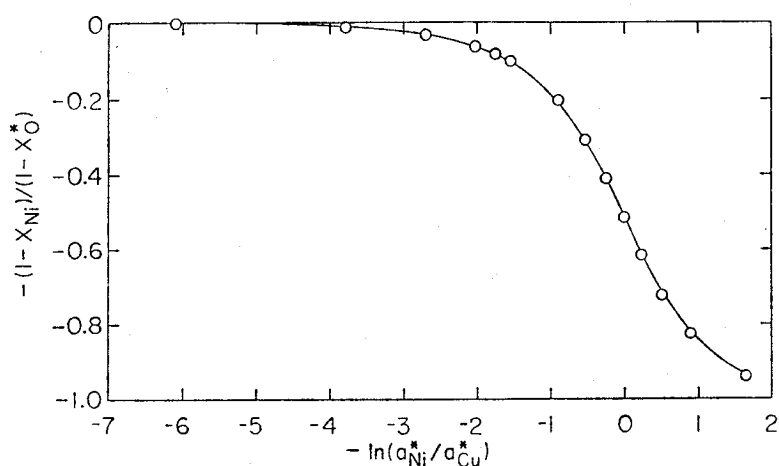


Fig.5-9 The relation between $(1-X_{Ni})/(1-X_O^*)$ and $\ln(a_{Ni}^*/a_{Cu}^*)$.

よびセル (5 - 2) の起電力と酸素の飽和溶解度の関係を Fig.5-10 に示す。図に示した実直線は各合金組成に対する Henry の法則を示し、破曲線は式 (5-13) に従って決定した ϵ_0^0 の値に基づいたアルミナルツボの影響を受けないセル (5 - 1) の起電力変化を示している。この図より、液体 Cu と同じく液体 Ni-Cu 合金も酸素濃度が高くなると、アルミナルツボを用いて正しい酸素の活量を測定することができないことが分る。高酸素濃度領域における破曲線と実際の測定点との差は、アルミナルツボから液体 Ni-Cu 合金中へ溶解したアルミニウムの酸素の活量に及ぼす影響 ϵ_0^{Al} に対応しているものと思われる。

式 (5-13) に従って決定した ϵ_0^0 の合金組成依存性を Fig. 5 - 11 に示す。この図より、式

Table 5-6 E.m.f. values of cell (5-2) at 1733 K calculated in this work.

X_{Ni}	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6
E/mV	0	7.7	15.0	22.1	29.6
X_{Ni}	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
E/mV	38.0	47.9	61.2	84.5	133.5

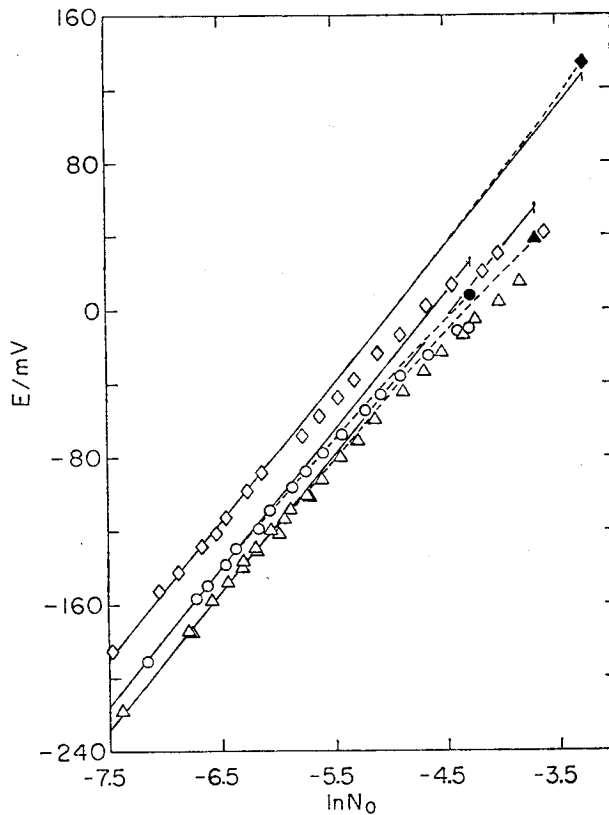


Fig.5-10 The relation between E and $\ln N_O$ at 1733 K.

◇, ◆: $X_{Ni} = 0.1$; ○, ●: $X_{Ni} = 0.9$; △, ▲: $X_{Ni} = 0.5$.

(5-47)の右辺の最後の項を無視しても良いことが分る。式(5-13)より決定した各 ϵ_o^o が有する誤差および ϵ_o^o の合金組成依存性を決定するために、Ni-O系の ϵ_o^o として第3章において求めた値(☆)と第3章における $\ln r_o^o$ ($X_{Ni}=1.0$)と本研究において測定した酸素の飽和溶解度を用いて式(5-13)より求めた値(○)を示した。またCu-O系の ϵ_o^o としては、アルミナルツボの影響を全く受けていない Reimann⁴¹⁾ および Sadat-Darbandi⁴²⁾の結果の本研究温度(1733 K)への外挿値を示した。Cu-O系の ϵ_o^o については第4章においてもアルミナルツボの影響を受けていない値が求められているが、式(4-17)から明らかなように温度係数の誤差が非常に大きく、測定温度範囲外への外挿は問題があるため、示さなかった。式(5-13)に従って ϵ_o^o を求めるためには E^* 、 N_o^* 、 $\ln r_o^o$ が必要であるが、 ϵ_o^o に及ぼす N_o^* の影響は、 N_o^* が式(5-13)の分母と分子の両方にあるため無視できる。よって ϵ_o^o は E^* と $\ln r_o^o$ に敏感であり、これら E^* と $\ln r_o^o$

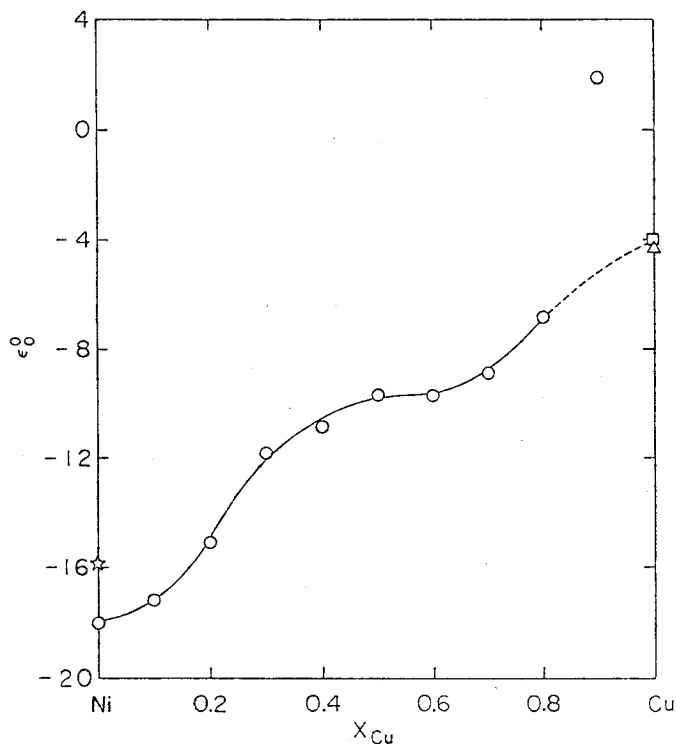


Fig.5-11 The variation of ϵ_0^0 with X_{Cu} at 1733 K.
 ○, ☆ : this work; □ : Reimann; △ : Sadat-Darbandi.

はCu濃度 X_{Cu} が増加するにつれて大きな誤差を有するようになる。このことは Fig. 5-11 から分るように特に $X_{Ni} = 0.1$ について顕著であるが、 $X_{Ni} = 0.1$ 以外の ϵ_0^0 が有する誤差はほぼ同程度とみなすことができ、その誤差の値は $X_{Ni} = 1.0$ における第3章の結果と本研究結果から考えて $\pm 1.0 \sim \pm 1.5$ (X_{Cu} が増加するにつれて徐々に増加する) と評価することができる。それゆえ、Ni-Cu-O系の ϵ_0^0 の合金組成依存性が Fig. 5-11 に示すように変化することは、ほぼ間違いないと思われる。

Fig. 5-12 に $\ln \gamma_0^0$ の合金組成依存性を示す。Fig. 5-11, 5-12 から分るように、 ϵ_0^0 と $\ln \gamma_0^0$ とではその合金組成依存性がかなり異なっている。しかしながら、 $X_{Ni} = 0.7 \sim 0.3$ の合金組成範囲においてはどちらもあまり変化しておらず、 ϵ_0^0 と $\ln \gamma_0^0$ との間に液体合金構造に関して何らかの対応があるものと思われる。 ϵ_0^0 と $\ln \gamma_0^0$ との関係をより一層明確にするためにも、多くの合金系に対する精度の高い酸素の活量測定が望まれる。

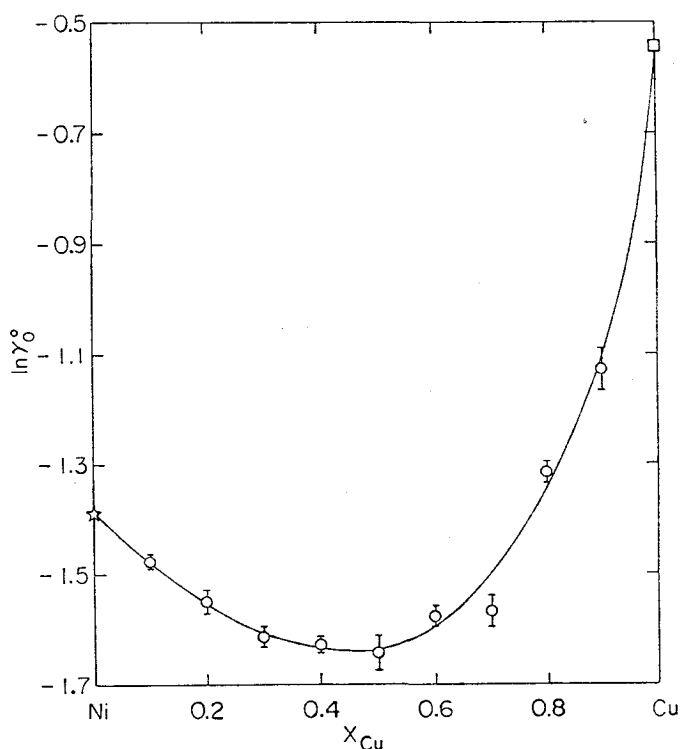


Fig.5-12 The variation of $\ln \gamma_0^\circ$ with X_{Cu} at 1733 K.
○, ☆ : this work; □ : Kulkarni.

Fig. 5-13 に、式 (5-37)、(5-47) から求めた 3 元系 Ni-Cu-O (酸素飽和) における Ni と Cu の活量 (実線) および Hultgren and Desai⁴³⁾ によって推奨された 2 元系 Ni-Cu における Ni と Cu の活量 (破線) を示す。Fig. 5-12 に示したように、液体合金中へ溶解した酸素と溶媒金属 (Ni, Cu) との強い相互作用のため、2 元系 Ni-Cu よりも 3 元系 Ni-Cu-O (酸素飽和) における Ni と Cu の活量の方が小さいことが分る。このことから考えて、液体 2 元合金の活量測定に起電力法を適用することは問題があるように思われるが、式 (5-27) から分るように酸素の飽和溶解度が小さければ問題はない。さらに Fig. 5-13 から分るように、基準となる Ni の活量が既に 1 より小さく、この値と Fig. 5-13 に示した実線上の値の比として Ni の活量が起電力法により求まるため、破線との差は実際はもっと小さくなる。

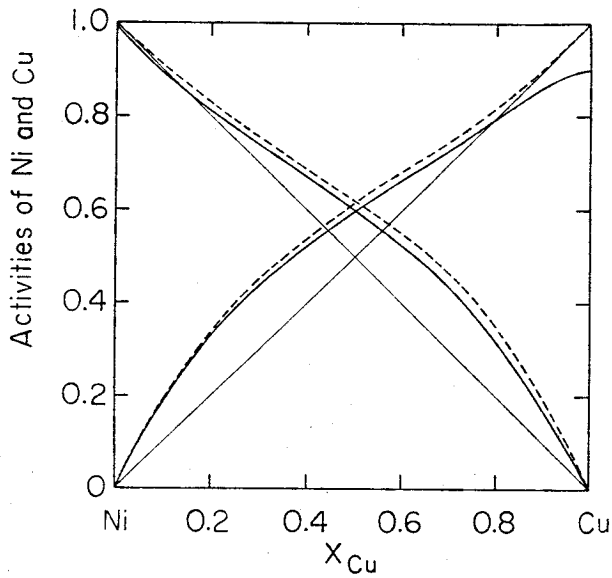
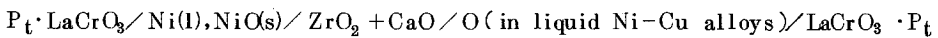


Fig.5-13 Activities of Ni and Cu in the binary system Ni-Cu and in the ternary system Ni-Cu-O(saturation).

--- : Ni-Cu system; — : Ni-Cu-O(saturation) system.

5.5 結 言

次に示す酸素濃淡電池を用いて、液体 Ni-Cu 合金中の酸素の無限希薄における活量係数を 1733K において求めた。この結果に基づいて、液体 Ni 中の酸素の活量係数に及ぼす Cu 添加の影響 ϵ_0^{Cu} を決定した。さらに液体 Ni-Cu 合金中の酸素の飽和溶解度も測定し、本研究結果および液体 Ni-Cu 2 元合金系の熱力学的諸量に新しい解析方法を適用して、液体 Ni-Cu 合金中の酸素の 1 次の自己相互作用係数を評価した。



X_{Ni}	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
$r_o^\circ(X_{Ni})$	0.229	0.212	0.199	0.196	0.193	0.20	0.208	0.268	0.324

$$\ln r_o^\circ(X_{Ni}) - \ln r_o^\circ(X_{Ni}=1.0) = -0.792 X_{Cu} : (X_{Cu}=0 \sim 0.3, 1733K)$$

X_{Ni}	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
$-\epsilon_0^o(X_{Ni})$	18.0	17.2	15.1	11.8	10.9	9.7	9.7	8.9	6.9	-1.9

$$\log(\text{mass per cent O}) = \frac{A}{(T/K)} + B$$

X_{Ni}	$-A/K$	B	T/K
0.9	10050	5.382	1710 ~ 1796
0.8	10110	5.496	1682 ~ 1792
0.7	10110	5.550	1733
0.6	10050	5.567	1660 ~ 1795
0.5	10360	5.801	1633 ~ 1770
0.4	10160	5.722	1627 ~ 1780
0.3	9930	5.620	1600 ~ 1795
0.2	10110	5.775	1733
0.1	10140	5.859	1600 ~ 1787

以上の結果より、次のことが分った。

- (1) 液体 Ni-Cu 合金中への酸素の溶解の標準エントロピー変化は、 $X_{Ni}=1.0 \sim 0.1$ において正である。
- (2) $\ln \gamma_o^\circ$ は $X_{Ni} = 1.0 \sim 0.7$ まで、ほぼ直線的に減少する。
- (3) $\ln \gamma_o^\circ$ と ϵ_o° との合金組成依存性は異なるが、どちらも合金組成によってあまり変化しない共通の領域 ($X_{Ni} = 0.7 \sim 0.3$) が存在する。

REFERENCES

- 1) T.P.Floridis and J.Chipman: Trans. TMS-AIME,212(1958),549.
- 2) H.Sakao and K.Sano: J. Japan Inst. Met., 26(1962),30.
- 3) S.Matoba and T.Kuwana: Tetsu to Hagane,5(1965),187.
- 4) W.A.Fischer and M.Haussmann: Arch. Eisenhüttw.,37(1966),959.
- 5) W.A.Fischer, D.Janke, and W.Ackermann: Arch. Eisenhüttw.,
41(1970),361.
- 6) H.A.Wriedt and J.Chipman: Trans. AIME,206(1956),1195.
- 7) G.R.Belton and E.S.Tankins: Trans. TMS-AIME,233(1965),1892.
- 8) W.A.Fischer and D.Janke: Z. Metallkde.,62(1971),747.
- 9) E.S.Tankins, J.F.Erthal, and M.K.Thomas,Jr.: J. Electrochem.
Soc.,112(1965),446.
- 10) R.Fruehan and F.D.Richardson: Trans. TMS-AIME,245(1969),
1721.
- 11) U.Block and H.Stüwe: Z.Metallkde.,60(1969),709.
- 12) C.R.Nanda and G.H.Geiger: Met. Trans.,1(1970),1235.
- 13) E.S.Tankins and N.Gokcen: High Temp. Sci.,4(1972),393.
- 14) K.T.Jacob and J.H.E.Jeffes: J. Chem. Thermody.,5(1973),365.
- 15) E.S.Tankins: Met. Trans.,2(1971),3245.
- 16) C.B.Alcock and K.T.Jacob: J. Less-Common Metals,53(1977),211.
- 17) K.Fitzner and K.T.Jacob: J. Less-Common Metals,52(1977),279.
- 18) K.Fitzner, K.T.Jacob, and C.B.Alcock: Met. Trans. B, 8B(1977),
669.
- 19) K.T.Jacob,S.K.Seshardi, and F.D.Richardson: Trans. Inst. Min.
Met.,C79(1970),274.
- 20) K.T.Jacob and J.H.E.Jeffes: Trans. Inst. Min. Met.,C80(1971),
32.
- 21) K.T.Jacob and J.H.E.Jeffes: J. Chem. Thermody.,3(1971),433.
- 22) K.T.Jacob and J.H.E.Jeffes: Trans. Inst. Min. Met.,C80(1971),
79.
- 23) C.B.Alcock and F.D.Richardson: Acta Met.,6(1958),385.
- 24) C.B.Alcock and F.D.Richardson: Acta Met.,8(1960),882.

- 25) K.T.Jacob and C.B.Alcock: Acta Met.,20(1972),221.
- 26) V.V.Averin, A.Yu.Polyakov, and A.M.Samarin: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk,3(1955),90.
- 27) H.Rickert and H.Wagner: Electrochim. Acta,11(1966),83.
- 28) J.Osterwald, G.Reimann, and W.Stichel: Z. Phys. Chem., 66(1969),1.
- 29) A.D.Kulkarni: Met. Trans.,4(1973),1713.
- 30) M.Iwase, S.Miki, and T.Mori: J. Chem. Thermody.,11(1979),307.
- 31) K.P.Abraham: Trans. Indian Inst. Met.,5(1969),5.
- 32) E.S.Tankins: Can. Met. Quart.,9(1970),353.
- 33) T.Oishi, T.Nagahata, and J.Moriyama: J. Japan Inst. Met., 34(1970),1103.
- 34) M.M.A.El-Naggar and N.A.D.Parlee: Met. Trans.,2(1971),909.
- 35) A.D.Kulkarni and R.E.Johnson: Met. Trans.,4(1973),1723.
- 36) Y.Kayahara, K.Ono, T.Oishi, and J.Moriyama: J.Japan Inst. Met.,41(1977),686.
- 37) E.S.Tankins, N.A.Gokcen, and G.R.Belton: Trans. TMS-AIME, 230(1964),820.
- 38) T.Ghiang and Y.A.Chang: Met. Trans. B,7B(1976),453.
- 39) B.F.Linchenskii and A.M.Samarin: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk,(1953),691.
- 40) J.F.Elliott: Met. Trans. B,7B(1976),17.
- 41) G.Reimann: Doktor Ingenieur Dissertation, Technischen Universität Berlin,(1967).
- 42) S.H.Sadat-Darbandi: Doktor Ingenieur Dissertation, Technischen Universität Berlin,(1977).
- 43) R.Hultgren and P.D.Desai: "Selected Thermodynamic Values and Phase Diagrams for Copper and Some of Its Binary Alloys", INCRA Monograph I,119,(1971).

6. Ni-NiO-NiX₂O₄ (X = Al, Ga)系の酸素の熱力学的性質

6.1 緒 言

液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度および活量は、第3章において述べた通り、本研究をも含めて多くの研究者によって測定されている。また液体 Ni 中の酸素の活量に及ぼす他元素の影響についても、Janke and Fischer¹⁾ によって空気を参照電極とした起電力法により調べられ、9つの元素 (W, Mo, Mn, Cr, V, Ti, Al, Si, C) についての相互作用係数が 1873 K において求められている。しかしながら NiO を含んだ各種酸化物 (NiO + NiAl₂O₄, NiO + NiGa₂O₄) と平衡している液体 Ni 中の酸素の活量および溶解度は、今のところ測定されていない。

NiO-Al₂O₃ 系あるいは NiO-Ga₂O₃ 系の平衡状態図の特徴は、Fig. 6-1 に示している

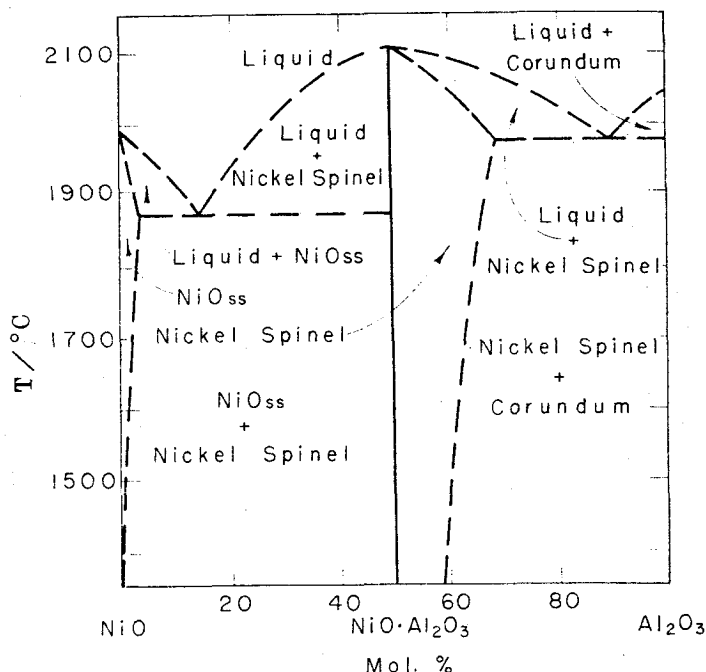


Fig.6-1 Phase diagram of the system NiO-Al₂O₃⁽⁵⁾.

ように NiO と X₂O₃ (X=Al, Ga) とのモル比が 1 : 1 の組成付近に、かなり広い組成幅をもったスピネル型化合物 (NiAl₂O₄, NiGa₂O₄) が存在することである。Al₂O₃ および Ga₂O₃ は NiO に比べてはるかに安定であるため、NiO-Al₂O₃ 系および NiO-Ga₂O₃ 系は全域にわたって固体およ

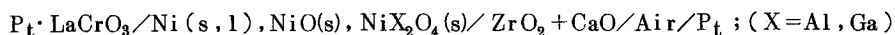
び液体Niと平衡することができる。このことを利用して Schmalzried²⁾、Levitskij and Rezhukhina³⁾、Katayamaら⁴⁾は $\text{Ni(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$ 系あるいは $\text{Ni(s)} + \text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)} + \text{Ga}_2\text{O}_3\text{(s)}$ 系の酸素ポテンシャルを測定することにより、 $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}$ あるいは $\text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}$ の標準生成自由エネルギーを 1273K 近傍において決定している。しかし $\text{Ni(s)} + \text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}$ 、 $\text{Ni(s)} + \text{NiO(s)} + \text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}$ 系の酸素ポテンシャルに関しては、まだ測定例がない。

$\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ 系の状態図は Wartenberg and Reusch⁵⁾、Iida⁶⁾、Phillipsら⁷⁾、Lejus⁸⁾ および Colin⁹⁾ によって調べられている。また $\text{NiO-Ga}_2\text{O}_3$ 系の状態図については、Laqua and Reuter¹⁰⁾ によって、 NiO と $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の固体反応に関する研究結果の一部としてスピネル領域 (NiGa_2O_4) についてのみ報告されているにすぎず、 NiO 中への Al_2O_3 および Ga_2O_3 の固溶度はほとんど測定されていない。

そこで本研究では、 $\text{Ni(s, l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}$ 系および $\text{Ni(s, l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}$ 系の酸素ポテンシャル、さらに $\text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}$ および $\text{NiO(s)} + \text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}$ と平衡する液体Ni中の酸素の溶解度を測定することにした。そして本研究結果を第3章のNi-O系の結果と比較することにより、 $\text{NiO(s)} + \text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ [$\text{X} = \text{Al, Ga}$] と平衡する液体Ni中の酸素の熱力学的挙動について検討した。さらに本研究結果に基づいて、 $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ 系および $\text{NiO-Ga}_2\text{O}_3$ 系のNiO側固溶度曲線にそったNiOの活量を求め、NiO中への Al_2O_3 および Ga_2O_3 の固溶度について考察した。

6.2 実験原理

本研究に用いた酸素濃淡電池を次に示す。



セル (6-1)

セル (6-1) の起電力および温度と両電極の酸素分圧との関係は、式 (6-1) で与えられる。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P^a(\text{O}_2)}{P^e(\text{O}_2)} \quad \dots\dots\dots (6-1)$$

$P^e(\text{O}_2)$: $\text{Ni(s, l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ [$\text{X} = \text{Al, Ga}$] が示す平衡酸素分圧

$P^a(\text{O}_2)$: 空気中の酸素分圧 ($0.2095 \times 101325 \text{ Pa}$)

したがって $\text{Ni(s,l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ 系の酸素ポテンシャル $\Delta\mu(\text{O}_2)$ は、次のように表わされる。

$$\begin{aligned}\Delta\mu(\text{O}_2) &= RT \ln \{P^e(\text{O}_2)/P^\circ\} \\ &= RT \ln \{P^a(\text{O}_2)/P^\circ\} - 4FE\end{aligned}\quad (6-2)$$

ただし、 $\Delta\mu(\text{O}_2)$ の標準状態は標準圧力 $P^\circ (= 101325 \text{ Pa})$ における純粋な酸素ガスである。

6.3 実験装置および実験方法

セル (6-1) の起電力測定に用いた Ni, NiO 粉末および酸素の溶解度測定に用いた Ni の純度は、それぞれ Table 2-1、Table 3-1 に示されている。スピネル型化合物 (NiAl_2O_4 、 NiGa_2O_4) の作成に用いた Al_2O_3 、 Ga_2O_3 は、それぞれ試薬および 99.99 mass per cent 純度であった。 NiO と Al_2O_3 、 NiO と Ga_2O_3 を 1:1 のモル比でメノウ乳鉢を用いて十分混合した後、空気中にて 1623 K で 24 時間加熱した。熱処理後、目的のスピネル型化合物のみが存在していることを、X 線分析により確認した。

6.3.1 $\text{Ni(s,l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ ($\text{X} = \text{Al, Ga}$) 系の酸素ポテンシャルの測定

セル (6-1) の概略図は Fig. 2-1 に示され、実験操作も第 2 章における実験とはほぼ同じであった。重量比が 6:1:1 になるよう混合した Ni, NiO, NiX_2O_4 粉末約 1 g を安定化ジルコニア管 ($0.89 \text{ ZrO}_2 + 0.11 \text{ CaO}$, 外径 8 mm, 内径 5 mm, 長さ 300 mm) の底に充填した。本研究においては、反応管の底に発泡アルミナを入れなかったため、空気の流量を第 2 章の実験よりも少ない $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ とした。

セル (6-1) の起電力は、1273~1873 K の温度範囲内で温度を上昇方向に変化させ、各目的温度において平衡値が得られるまで測定した。測定電極中の Ni が固体の場合、平衡起電力は最初の温度 (約 1273 K) においては 4~6 時間後に得られ、第 2 番目以降の温度においてはその温度に到達してから約 30 分後に得られた。また測定電極中の Ni が液体の場合は、セル (6-1) の温度が目的温度に達するとすぐに平衡起電力が得られた。各実験後、測定電極中に 3 相 (Ni, NiO, NiX_2O_4) が共存していることを X 線分析により確認した。

6.3.2 $\text{NiO(s)} + \text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ [$\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}$] と平衡する液体Ni中の酸素の溶解度測定

この実験の装置図は、Fig. 3-1に示した図とほぼ同じである。 $\text{NiO(s)} + \text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ [$\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}$] と液体Ni との真の平衡に及ぼすアルミナルツボの影響を避けるため、アルミナルツボをNiOで0.8 mmの厚さに内張りし空気中で1473 Kに10時間保持した。このような処理をアルミナルツボに対してもう一度繰り返した後、蒸留水と混合した $\text{NiO(9g)} + \text{NiX}_2\text{O}_4(4\text{g})$ 粉末を第2番目のNiO層の上に約1.5 mmの厚さに塗り、400 Kにおいて乾燥した。そしてこのアルミナルツボに約140 gのNiを入れ、その上に約2 gの $\text{NiO} + \text{NiX}_2\text{O}_4$ 粉末を置いた後、精製したアルゴンガス雰囲気中で溶解し液体Niを $\text{NiO} + \text{NiX}_2\text{O}_4$ と平衡させた。その後の操作は、既に第3章において述べている。

6.4 実験結果

6.4.1 $\text{Ni(s,l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ [$\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}$] 系の酸素ポテンシャル

(1) $\text{X}=\text{Al}$ の場合

$\text{X}=\text{Al}$ の場合のセル(6-1)の起電力と温度の関係をFig. 6-2、6-3に示す。Fig. 6-2

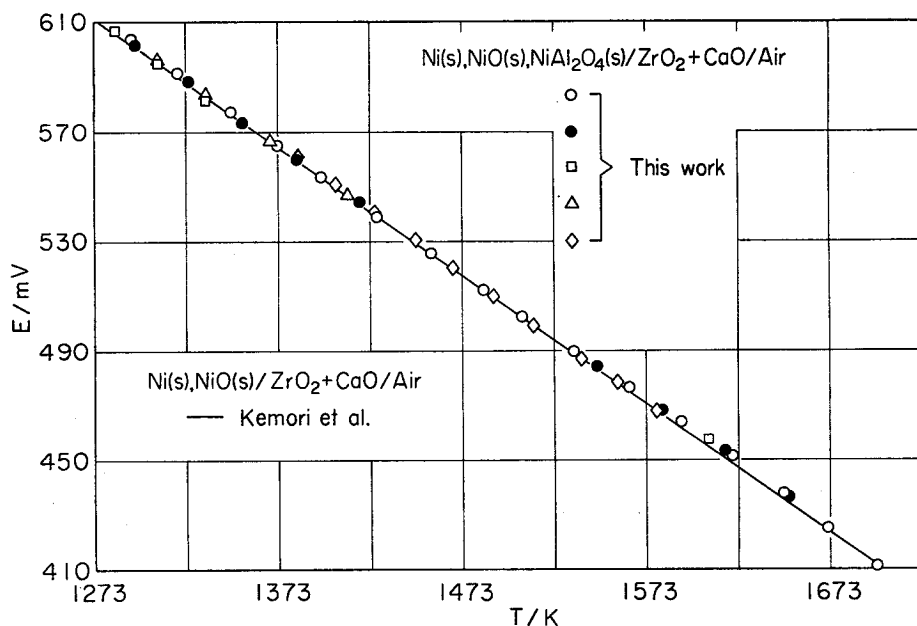


Fig.6-2 The variation of E with T of cell (6-1) for $\text{X}=\text{Al}$ and Ni(s) .

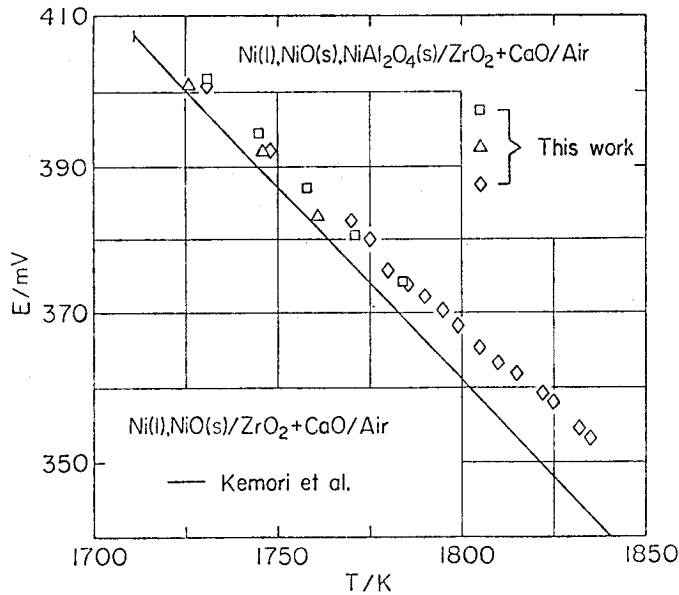


Fig.6-3 The variation of E with T of cell (6-1)
for X = Al and Ni(l).

～6-5 に示した本研究結果を表わすいくつかの異なった記号は各実験に対応し、図中の直線は第2章におけるセル(2-2)の測定結果に基づいて描かれている。Fig. 6-2、6-3 より X = Al の場合のセル(6-1)は、1558 K 以下ではセル(2-2)の起電力と非常に良く一致しているが、Ni-NiO系の共晶温度(1711 K)以上では温度が高くなるにつれ2つのセルの起電力差は徐々に大きくなっていることが分る。考察(2)において詳しく述べるように、セル(6-1)とセル(2-2)の起電力差は、NiO-Al₂O₃系のNiOの活量に対応している。したがってこれらの図より、NiO に対するAl₂O₃の固溶度は1558 K 以下では無視できるくらい小さく、1711 K 以上においては温度とともに徐々に増加すると結論できる。1558～1711 Kにおけるセル(6-1)とセル(2-2)の起電力差は、最初温度とともに大きくなりその後徐々に小さくなり1700 K 付近では両者はほとんど一致している。セル(6-1)の起電力が、この温度範囲においてこのように変化したことに対する理由は今のところ分らない。この温度範囲における起電力値の安定性は、他の測定点と同じであった。

Fig. 6-2、6-3 に示した測定点は、最小2乗法により次のように処理された。

$$E/\text{mV} \pm 0.9 = (1211.4 \pm 5.7) - (0.4705 \pm 0.0019)(T/\text{K}) ; (1285 \sim 1558 \text{ K}) \quad \cdots (6-3)$$

$$E/\text{mV} \pm 1.1 = (1183.6 \pm 12.4) - (0.4531 \pm 0.0070)(T/\text{K}) ; (1726 \sim 1835 \text{ K}) \quad \cdots (6-4)$$

1558Kから1711Kまでの測定点については、温度の1次式として表わしにくいため最小2乗法を用いて処理しなかった。式(6-2)に従い、 $\text{Ni(s,l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}$ 系の酸素ポテンシャルを次のように決定した。

$$\Delta\mu[\text{O}_2, \text{Ni(s)} + \text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}] / \text{J mol}^{-1} \pm 300 = -(467500 \pm 2200) + (168.6 \pm 0.7)(T/\text{K});$$

(1285~1558K) (6-5)

$$\Delta\mu[\text{O}_2, \text{Ni(l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}] / \text{J mol}^{-1} \pm 400 = -(456800 \pm 4900) + (161.9 \pm 2.7)(T/\text{K});$$

(1726~1835K) (6-6)

式(6-5)から計算される酸素ポテンシャルは、第2章において求めた $\text{Ni(s)} + \text{NiO(s)}$ 系の酸素ポテンシャルと一致した。

(2) X=Gaの場合

Fig. 6-4、6-5にX=Gaの場合のセル(6-1)の起電力と温度の関係を示す。これらの図より、NiOに対する Ga_2O_3 の固溶度は1273~1528Kにおいては無視できるくらい小さいが、1711K以上では温度とともに徐々に増加することが分る。1528~1711Kの温度範囲内では、セル(6-1)とセル(2-2)の起電力差はX=Alの場合と同じような変化を示した。この理由については現在のところ明らかではないが、この温度範囲における実験の再現性は良く、また1711K付近でこの温度範囲内の測定点が1711K以上における測定点と比較的に良く合っているので、1528~1711Kにおける測定値も信頼できると考えられる。

X=Gaの場合のセル(6-1)の起電力は、次のような温度式で表わされた。

$$E/\text{mV} \pm 0.6 = (1215.8 \pm 1.9) - (0.4741 \pm 0.0014)(T/\text{K}); (1271 \sim 1528\text{K}) \quad \text{..... (6-7)}$$

$$E/\text{mV} \pm 1.3 = (1192.6 \pm 14.2) - (0.4580 \pm 0.0080)(T/\text{K}); (1717 \sim 1853\text{K}) \quad \text{..... (6-8)}$$

X=Alの場合と同じ理由により、1528~1711Kにおける測定点には最小2乗法を適用しなかった。式(6-2)に従い、 $\text{Ni(s,l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}$ 系の酸素ポテンシャルとして式(6-9)、(6-10)を得た。

$$\Delta\mu[\text{O}_2, \text{Ni(s)} + \text{NiO(s)} + \text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}] / \text{J mol}^{-1} \pm 200 = -(469200 \pm 700) + (170.0 \pm 0.5)(T/\text{K});$$

(1271~1528K) (6-9)

$$\Delta\mu[\text{O}_2, \text{Ni(l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}] / \text{J mol}^{-1} \pm 500 = -(460300 \pm 5500) + (163.8 \pm 3.1)(T/\text{K});$$

(1717~1853K) (6-10)

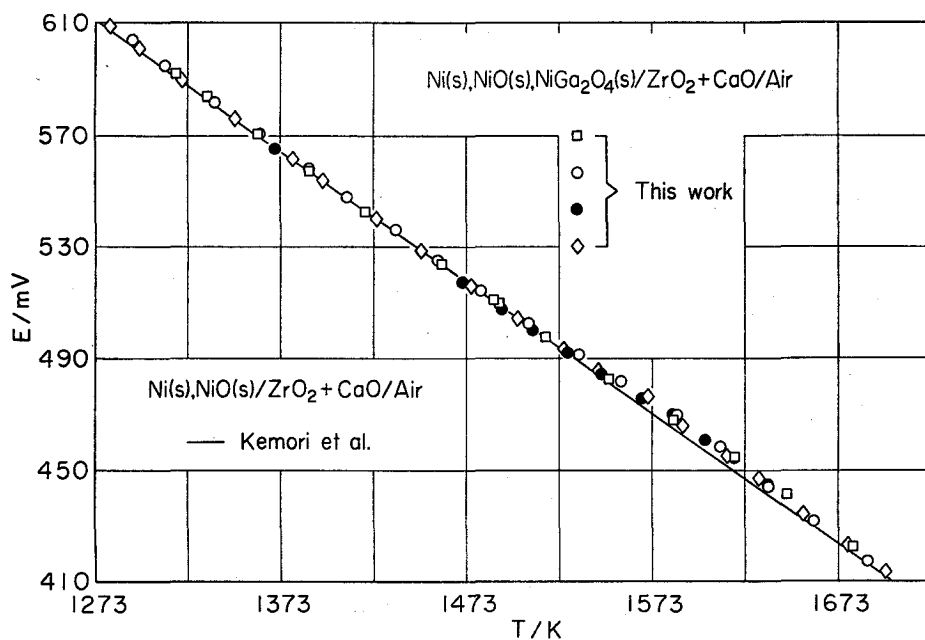


Fig.6-4 The variation of E with T of cell (6-1) for $X = \text{Ga}$ and Ni(s) .

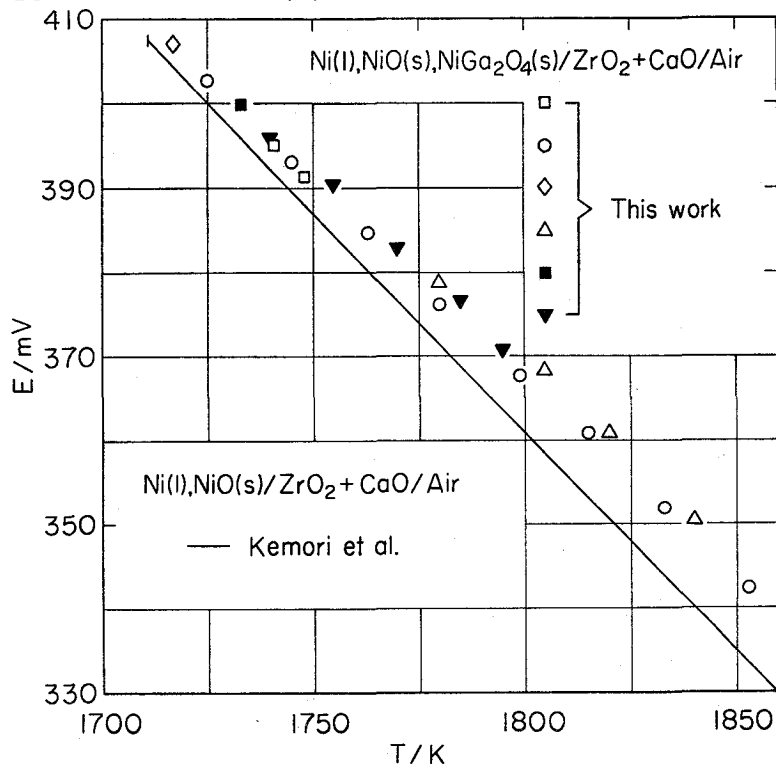


Fig.6-5 The variation of E with T of cell (6-1) for $X = \text{Ga}$ and Ni(l) .

式(6-9)は式(6-5)と同じく第2章で求めた $\text{Ni(s)}+\text{NiO(s)}$ 系の酸素ポテンシャルと良く合った。

式(6-6)から計算される酸素ポテンシャルは同一温度における式(6-10)から得られる酸素ポテンシャルよりも高いので、一定温度においては $\text{NiO(s)}+\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}$ と平衡する液体 Ni 中の酸素の活量は、 $\text{NiO(s)}+\text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}$ と平衡する液体 Ni 中の酸素の活量よりも大きいことが分る。

6.4.2 $\text{NiO(s)}+\text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ [X=Al,Ga]と平衡する液体 Ni 中の酸素の溶解度

酸素分析値および各分析試料を採取した温度を Table 6-1 に示す。これらの測定結果よりそ

Table 6-1 Solubility of oxygen in liquid Ni in equilibrium with $\text{NiO(s)}+\text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ [X=Al,Ga].

$\text{Ni(l)}+\text{NiO(s)}+\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}$		$\text{Ni(l)}+\text{NiO(s)}+\text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}$	
$\frac{T}{K}$	mass per cent O	$\frac{T}{K}$	mass per cent O
1720	0.2682	1725	0.2684
1727	0.2742	1742	0.3045
1740	0.3091	1758	0.3571
1754	0.3435	1779	0.4059
1785	0.4454	1801	0.4948
1806	0.5173	1820	0.5544
1830	0.6199	1845	0.6657
1850	0.7074		

れぞれ次の式を得た。

(i) X = Al の場合

$$\ln N_o \pm 0.012 = \frac{-(24070 \pm 300)}{(T/K)} + (9.346 \pm 0.167); (1720 \sim 1850 \text{ K}) \quad \cdots \cdots (6-11)$$

$$\log (\text{mass per cent O}) \pm 0.005 = \frac{-(10570 \pm 130)}{(T/K)} + (5.567 \pm 0.073); (1720 \sim 1850 \text{ K}) \quad \cdots \cdots (6-12)$$

(ii) X = Ga の場合

$$\ln N_o \pm 0.016 = \frac{-(23870 \pm 470)}{(T/K)} + (9.215 \pm 0.262); (1725 \sim 1845 \text{ K}) \quad \cdots \cdots (6-13)$$

$$\log (\text{mass per cent O}) \pm 0.007 = \frac{-(10490 \pm 200)}{(T/K)} + (5.510 \pm 0.114); (1725 \sim 1845 \text{ K}) \cdots \cdots (6-14)$$

Fig. 6-6 に NiO を含んだ各種酸化物 (NiO , $\text{NiO}+\text{NiAl}_2\text{O}_4$, $\text{NiO}+\text{NiGa}_2\text{O}_4$) と平衡する液体 Ni 中の酸素の溶解度 $\log(\text{mass per cent O})$ と温度の逆数 $1/T$ との関係を示す。Bowers¹¹⁾ は、NiO ルツボおよび Al_2O_3 ルツボを用いて液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度を測定して

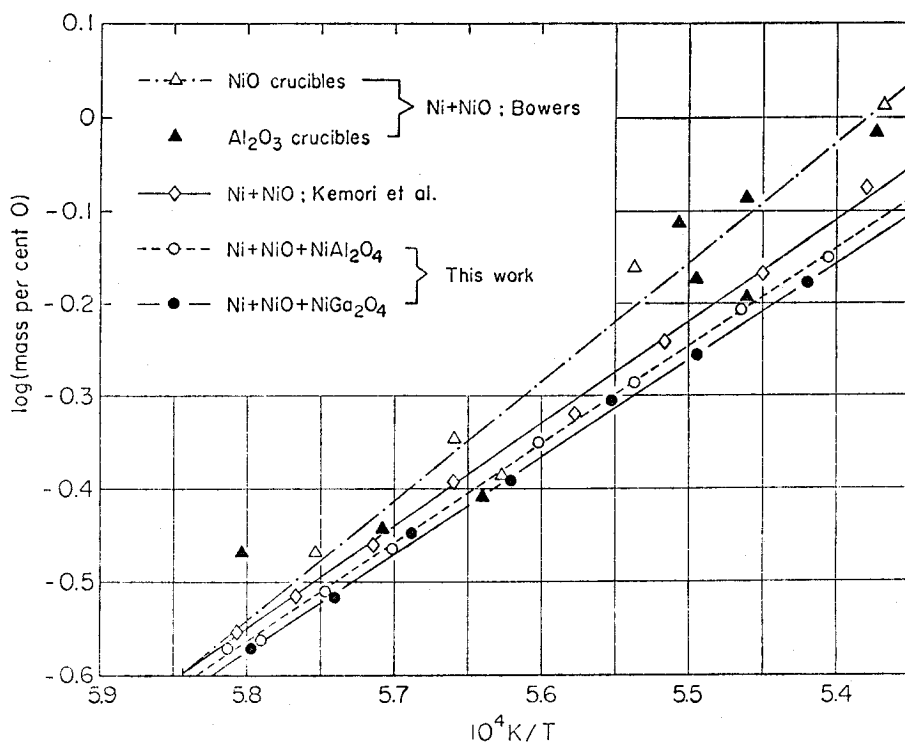


Fig.6-6 Solubility of oxygen in liquid Ni in equilibrium with oxides containing NiO.

いる。そしてその結果に基づいて、NiOは Al_2O_3 と反応して NiAl_2O_4 を形成するため、 Al_2O_3 ルツボを用いた実験はNiO(s)と平衡する液体 Ni 中の酸素の真の飽和溶解度よりも少ない溶解度を与えると報告している。図から分るように、本研究結果は Bowers の報告が正しいことを定量的に証明している。しかし次に述べる理由から、Bowers の実験結果のみからは上に結論することはできないであろう。なぜならば、(1) Al_2O_3 ルツボを用いた場合の結果は、NiOルツボを用いた場合の結果と彼の実験誤差の範囲内で一致していると判断されるべきであり、さらに(2) Al_2O_3 ルツボを用いた場合の彼の結果が、本研究において得られた $\text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}$ と平衡する液体 Ni 中の酸素の溶解度ばかりで

なく NiO(s) と平衡する酸素の飽和溶解度よりもはるかに大きいからである。

Fig. 6-6 に示した本研究結果から、液体 Ni 中の酸素の溶解度は、液体 Ni と平衡する酸化物相が $\text{NiO(s)} + \text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}$ 、 $\text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}$ 、そして NiO(s) のみの順番に従って大きくなることが分る。したがって、 $\text{Ni(l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ [$\text{X} = \text{Al, Ga}$] 系の酸素ポテンシャルの測定結果と組み合わせると、液体 Ni と平衡する酸化物相を $\text{NiO(s)} + \text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}$ 、 $\text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}$ 、 NiO(s) の順番で変化させた場合、液体 Ni 中の酸素の活量と溶解度はどちらもこの順番で大きくなり、その順番が一致していることが分る。 $\text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}$ あるいは $\text{NiO(s)} + \text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}$ と平衡する液体 Ni 中の Al あるいは Ga 濃度が、無視できるくらい低いことを考慮すると、この一致は本研究における酸素ポテンシャルの測定と酸素の溶解度測定の結果の間に、定性的には矛盾が無いことを示している。定量的にも矛盾が無いことは、考察(1)で示す。

6.5 考 察

(1) $\text{NiO(s)} + \text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ [$\text{X} = \text{Al, Ga}$] と平衡する液体 Ni 中の酸素の熱力学的挙動

Al_2O_3 および Ga_2O_3 は NiO に比較してはるかに安定であり、かつこれらの酸化物の融点がほぼ同じで測定温度に比べて 200 K 以上高いので、 $\text{Ni(l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ [$\text{X} = \text{Al, Ga}$] 系が示す酸素分圧においては、液体 Ni 中の Al あるいは Ga 濃度は酸素濃度に比べて無視できる程低いと考えられる。事実 Kulikov¹²⁾ によると、 $\text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}$ と共存する液体 Ni 中の Al 濃度は 1726 K および 1873 K においてそれぞれ 2.8×10^{-8} 、 1.5×10^{-7} mass per cet である。したがって液体 Ni 中の酸素の活量に及ぼす Al の影響は無視できる。よって $\text{NiO(s)} + \text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ [$\text{X} = \text{Al, Ga}$] と平衡する液体 Ni 中の酸素の溶解度 N_o^* における酸素の活量 a_o^* は、Ni-O 系の N_o^* における酸素の活量 a_o と等しい ($a_o^* = a_o$) と考えられ、両者の関係を比較することにより、本研究において得られたデータが定量的に妥当であるかどうかを検討することができる。

Ni-O 系における酸素の活量係数と濃度の関係は、第 3 章で既に 1733, 1783, 1833 K において酸素の飽和溶解度までの広い濃度範囲にわたって調べられている。そこで本研究結果と Ni-O 系の結果を比較した図が、Fig. 6-7 である。図の縦軸に示した E° はセル (3-1) の起電力である。よって図に示した本研究の測定点の縦軸の値は、式 (2-18) で与えられるセル (2-2) の起電力

を本研究において得られたセル(6-1)の起電力から差し引くことによって評価した。図に示した3本の直線の勾配は、それぞれ各温度における液体Ni中の酸素の1次の自己相互作用係数に対応している。この図より、本研究結果がNi-O系の結果と実験誤差内で良く合っていることが分る。この一致は、本研究において得られたセル(6-1)の起電力および $\text{NiO(s)} + \text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ [$\text{X} = \text{Al, Ga}$]と平衡する液体Ni中の酸素の溶解度が、ともに信頼できることを示している。またこの図から第3章における測定点の酸素濃度がすべて $\text{Ni(l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}$ 系の測定点の酸素濃度よりも低いことが分るが、このことは第3章における液体Ni中の酸素の活量測定がすべて Al_2O_3 ルツボを用いて測定することのできる酸素濃度領域で行なわれたことを示している。

(2) $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ 系および $\text{NiO-Ga}_2\text{O}_3$ 系におけるNiO側固溶度曲線にそったNiOの活量セル(6-1)とセル(2-2)を組み合わせるとセル(6-2)が得られる。

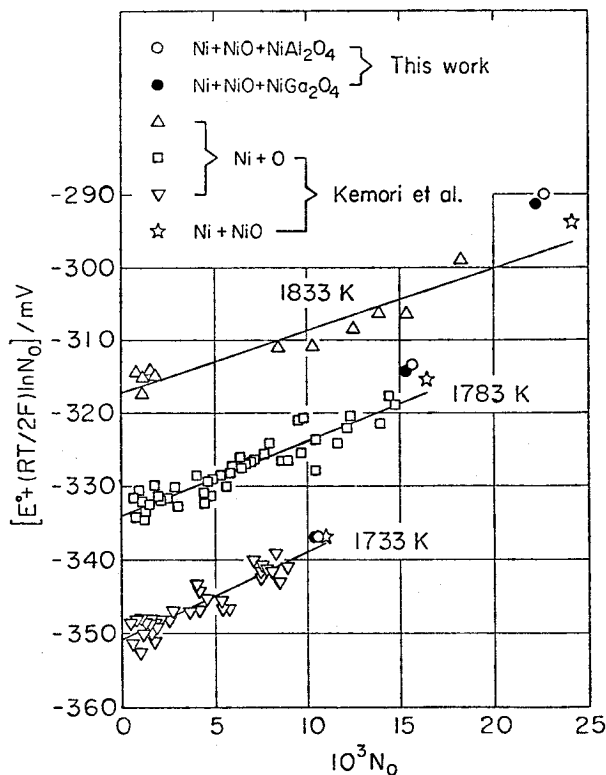
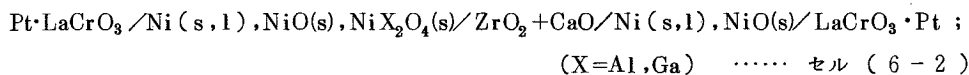


Fig.6-7 The relation between $[E^{\circ} + (RT/2F)\ln N_{\text{O}}]$ and N_{O} .

セル (6 - 2) の起電力 E^* は、次のように表わすことができる。

$$E^* = \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \frac{P^*(O_2)}{P^e(O_2)} \right\}^{1/2} \quad \dots\dots\dots (6-16)$$

E^* : セル (6 - 1) とセル (2 - 2) の起電力差

$P^*(O_2)$: $Ni(s, l) + NiO(s)$ が示す平衡酸素分圧

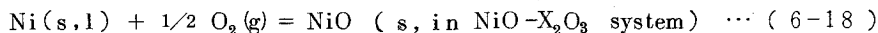
$P^e(O_2)$: $Ni(s, l) + NiO(s) + NiX_2O_4(s)$ [$X = Al, Ga$] が示す平衡酸素分圧

セル (6 - 2) の両側の電極において、それぞれ次の平衡反応が成立している。

(i) 右極において



(ii) 左極において



反応式 (6 - 17)、(6 - 18) の平衡定数 $K(6-17)$ 、 $K(6-18)$ はそれぞれ次のように書ける。

$$K(6-17) = \frac{a_{NiO}^*}{a_{Ni}^* \{P^*(O_2)/P^\circ\}^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (6-19)$$

$$K(6-18) = \frac{a_{NiO}}{a_{Ni} \{P^e(O_2)/P^\circ\}^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (6-20)$$

a_{Ni}^*, a_{NiO}^* : 2 元系 $Ni-NiO$ における Ni, NiO の活量

a_{Ni}, a_{NiO} : 3 元系 $Ni-NiO-NiX_2O_4$ ($X = Al, Ga$) における Ni, NiO の活量

ここで $K(6-17) = K(6-18)$ であり、 $a_{NiO}^* = 1$ と見なせるので、

$$\left\{ \frac{P^*(O_2)}{P^e(O_2)} \right\}^{1/2} = \frac{a_{Ni}}{a_{Ni}^* a_{NiO}} \quad \dots\dots\dots (6-21)$$

となる。式 (6 - 21) を式 (6 - 16) に代入し整理すると、式 (6 - 22) を導くことができる。

$$\ln a_{NiO}^* = \frac{-2FE^*}{RT} + \ln \frac{a_{Ni}}{a_{Ni}^*} \quad \dots\dots\dots (6-22)$$

Ni が固体の場合は、 $\ln(a_{\text{Ni}}/a_{\text{Ni}}^*) \approx 0$ となる。 $\text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}$ あるいは $\text{NiO(s)} + \text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}$ と平衡する液体 Ni 中の Al あるいは Ga 濃度は無視できるので、Ni が液体の場合は液体 Ni 中の酸素濃度および酸素の 1 次の自己相互作用係数を用いて次のように $\ln(a_{\text{Ni}}/a_{\text{Ni}}^*)$ を表わすことができる。

$$\ln \frac{a_{\text{Ni}}}{a_{\text{Ni}}^*} = (1 + \epsilon_0^0) \ln \left(\frac{1 - N_0}{1 - N_0^*} \right) + \epsilon_0^0 (N_0 - N_0^*) \quad \dots\dots (6-23)$$

N_0 : $\text{NiO(s)} + \text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ [$X = \text{Al, Ga}$] と平衡する液体 Ni 中の酸素の溶解度

[式 (6-11) および式 (6-13)]

N_0^* : 液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度 [式 (3-7)]

ϵ_0^0 : 液体 Ni 中の酸素の 1 次の自己相互作用係数 [式 (3-12)]

したがって、 a_{NiO} は Ni が固体あるいは液体であるかによってそれぞれ式 (6-24) または式 (6-25) から求めることができる。

(i) Ni が固体の場合

$$\ln a_{\text{NiO}} = \frac{-2FE^*}{RT} \quad \dots\dots (6-24)$$

(ii) Ni が液体の場合

$$\ln a_{\text{NiO}} = \frac{-2FE^*}{RT} + (1 + \epsilon_0^0) \ln \left(\frac{1 - N_0}{1 - N_0^*} \right) + \epsilon_0^0 (N_0 - N_0^*) \quad \dots\dots (6-25)$$

式 (6-24)、(6-25) から計算した NiO の活量と温度の関係を Fig. 6-8、6-9 に示す。これらの図に示した測定点を表わす各記号は、それぞれ Fig. 6-2 ~ 6-5 に示した記号と対応している。Fig. 6-8、6-9 から分るように、1550 ~ 1700 K において温度に対する NiO の活量変化に異常が見られるが、この理由については今のところ明らかではない。

AO - B_2O_3 系の AO 側固溶体領域においては、AO と B_2O_3 の活量を考えるよりも AO と $\text{BO}_{1.5}$ の活量を考えた方が、それぞれ Raoult の法則および Henry の法則に従う濃度範囲が広いという一般的傾向がある。また緒言において述べたように、NiO - Al_2O_3 系および NiO - Ga_2O_3 系にはそれぞれスピネル型化合物 NiAl_2O_4 、 NiGa_2O_4 が存在するので、NiO の活量係数は 1 より小さいと考えられる。した

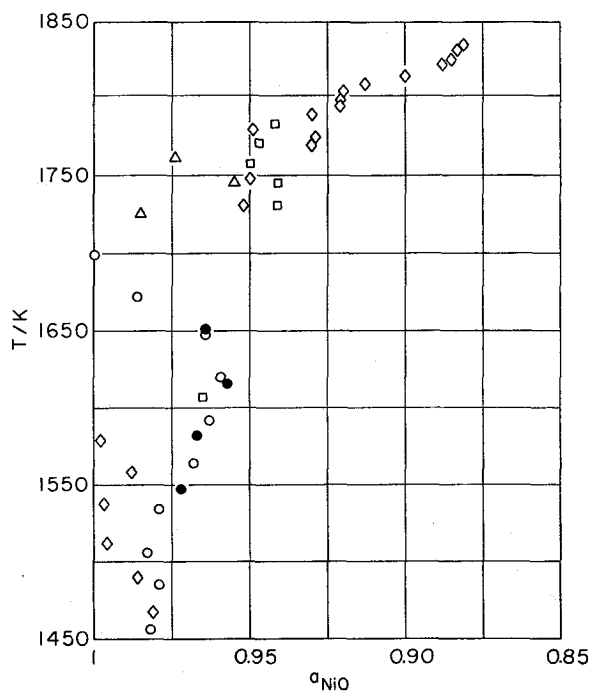


Fig.6-8 The activity of NiO along the solvus in NiO rich side in the system NiO-Al₂O₃.

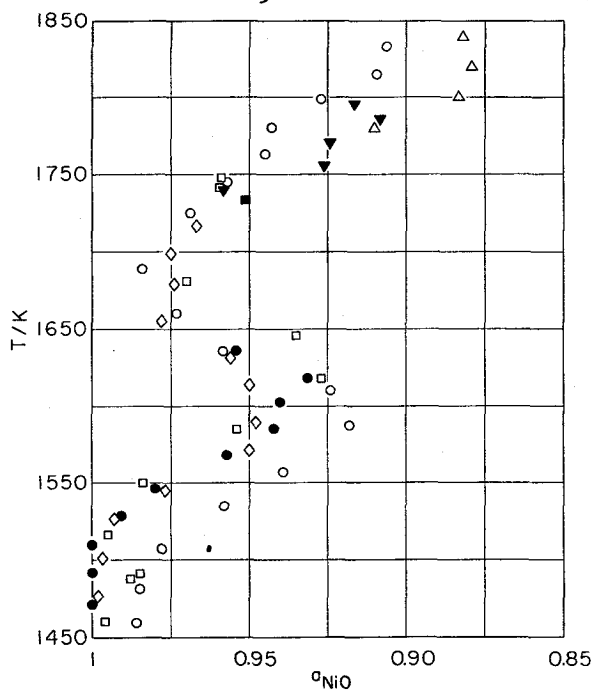
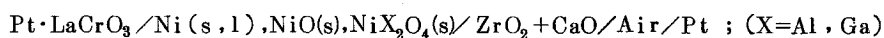


Fig.6-9 The activity of NiO along the solvus in NiO rich side in the system NiO-Ga₂O₃.

がって $\text{NiO}-\text{AlO}_{1.5}$ 系、 $\text{NiO}-\text{GaO}_{1.5}$ 系の NiO 側固溶度曲線は、Fig. 6-8、6-9 に示した側定点に近似的に等しいか、あるいは測定点と縦軸との間に存在するものと思われる。

6.6 結 言

次のような酸素濃淡電池を用いて $\text{Ni}(s, l) + \text{NiO}(s) + \text{NiX}_2\text{O}_4(s)$ [$X = \text{Al}, \text{Ga}$] 系の酸素ポテンシャルを測定し、さらに $\text{NiO}(s) + \text{NiX}_2\text{O}_4(s)$ [$X = \text{Al}, \text{Ga}$] と液体 Ni を平衡させることにより、液体 Ni 中の酸素の溶解度も測定した。



(i) $X = \text{Al}$ の場合

$$E/\text{mV} \pm 0.9 = (1211.4 \pm 5.7) - (0.4705 \pm 0.0019)(T/\text{K}) ; (1285 \sim 1558 \text{ K})$$

$$E/\text{mV} \pm 1.1 = (1183.6 \pm 12.4) - (0.4531 \pm 0.0070)(T/\text{K}) ; (1726 \sim 1835 \text{ K})$$

$$\Delta\mu[\text{O}_2, \text{Ni}(s) + \text{NiO}(s) + \text{NiAl}_2\text{O}_4(s)] / \text{J mol}^{-1} \pm 300 = -(467500 \pm 2200) + (168.6 \pm 0.7)(T/\text{K}) ; (1285 \sim 1558 \text{ K})$$

$$\Delta\mu[\text{O}_2, \text{Ni}(l) + \text{NiO}(s) + \text{NiAl}_2\text{O}_4(s)] / \text{J mol}^{-1} \pm 400 = -(456800 \pm 4900) + (161.9 \pm 2.7)(T/\text{K}) ; (1726 \sim 1835 \text{ K})$$

$$\ln N_{\text{O}} \pm 0.012 = \frac{-(24070 \pm 300)}{(T/\text{K})} + (9.346 \pm 0.167) ; (1720 \sim 1850 \text{ K})$$

$$\log (\text{mass per cent O}) \pm 0.005 = \frac{-(10570 \pm 130)}{(T/\text{K})} + (5.567 \pm 0.073) ; (1720 \sim 1850 \text{ K})$$

(ii) $X = \text{Ga}$ の場合

$$E/\text{mV} \pm 0.6 = (1215.8 \pm 1.9) - (0.4741 \pm 0.0014)(T/\text{K}) ; (1271 \sim 1528 \text{ K})$$

$$E/\text{mV} \pm 1.3 = (1192.6 \pm 14.2) - (0.4580 \pm 0.0080)(T/\text{K}) ; (1717 \sim 1853 \text{ K})$$

$$\Delta\mu[\text{O}_2, \text{Ni}(s) + \text{NiO}(s) + \text{NiGa}_2\text{O}_4(s)] / \text{J mol}^{-1} \pm 200 = -(469200 \pm 700) + (170.0 \pm 0.5)(T/\text{K}) ; (1271 \sim 1528 \text{ K})$$

$$\Delta\mu[\text{O}_2, \text{Ni}(l) + \text{NiO}(s) + \text{NiGa}_2\text{O}_4(s)] / \text{J mol}^{-1} \pm 500 = -(460300 \pm 5500) + (163.8 \pm 3.1)(T/\text{K}) ; (1717 \sim 1853 \text{ K})$$

$$\ln N_{\text{O}} \pm 0.016 = \frac{-(23870 \pm 470)}{(T/\text{K})} + (9.215 \pm 0.262) ; (1725 \sim 1845 \text{ K})$$

$$\log (\text{mass per cent O}) \pm 0.007 = \frac{-(10490 \pm 200)}{(T/K)} + (5.510 \pm 0.114) ; (1725 \sim 1845 \text{ K})$$

これらの結果より、Ni(s)+NiO(s)+NiAl₂O₄(s)系およびNi(s)+NiO(s)+NiGa₂O₄(s)系の酸素ポテンシャルはそれぞれ1285～1558 K、1271～1528 KにおいてNi(s)+NiO(s)系の酸素ポテンシャルと同じであること、そしてNiO(s)+NiX₂O₄(s) [X = Al, Ga]と平衡する液体Ni中の酸素の活量と濃度の関係はNi-O系における酸素の活量と濃度の関係の一部と見なせることが分った。

REFERENCES

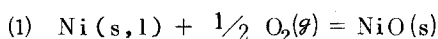
- 1) D.Janke and W.A.Fischer: Arch. Eisenhüttw., 46(1975), 297.
- 2) H.Schmalzried: Z. Phys. Chem., 25(1960), 178.
- 3) V.A.Levitskij and T.N.Rezukhina: Inorg. Mater., 2(1966), 122.
- 4) I.Katayama, N.Kemori, and Z.Kozuka: J. Chem. Thermody., 11(1979), 757.
- 5) H.von Wartenberg and H.J.Reusch: Z. Anorg. Allgem. Chem., 207(1932), 1.
- 6) Y.Iida: J. Japan Soc. Powder Met., 6(1959), 55.
- 7) B.Phillips, J.J.Hutta, and I.Warshaw: J. Amer. Ceram. Soc., 46(1963), 579.
- 8) A.M.Lejus: Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 1(1964), 53.
- 9) F.Colin: Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 5(1968), 280.
- 10) W.Laqua and B.Reuter: J. Solid State Chem., 9(1974), 24.
- 11) J.E.Bowers: J. Inst. Met., 90(1961/62), 321.
- 12) I.S.Kulikov: "Raskislenie Metallov", Moskva, Metallurgiya, (1975).

7. 総 括

本研究では CaO で安定化されたジルコニア固体電解質を用いた起電力法により NiO(s)および Cu₂O(s,l)の標準生成自由エネルギー、液体 Ni-O、Cu-O、Ni-Cu-O 系の熱力学的諸量、および Ni(s,l)+NiO(s)+NiX₂O₄(s)〔X=Al, Ga〕系の酸素に関する熱力学的諸量を測定し、液体 Ni, Cu および Ni-Cu 合金中の酸素の熱力学的挙動について考察した。本研究によって得られた結果ならびにその概要を以下に示す。

第1章では、安定化ジルコニア固体電解質の物理的性質と起電力法の原理、さらに液体金属および合金中の酸素の活量測定に起電力法を適用する場合の注意点を述べた。

第2章では、Ni(s,l)+NiO(s)、Cu(s,l)+Cu₂O(s,l)系の酸素ポテンシャルを測定し NiO(s)および Cu₂O(s,l)の標準生成自由エネルギーを測定した。その結果を次に示す。

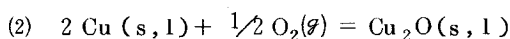


$$\Delta\mu[\text{O}_2, \text{Ni}(s)+\text{NiO}(s)]/\text{J mol}^{-1} \pm 200 = -(464800 \pm 500) + (167.1 \pm 0.3)(\text{T/K}); (1191 \sim 1699\text{K})$$

$$\Delta\mu[\text{O}_2, \text{Ni}(l)+\text{NiO}(s)]/\text{J mol}^{-1} \pm 200 = -(501000 \pm 3800) + (187.9 \pm 2.2)(\text{T/K}); (1722 \sim 1823\text{K})$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{NiO}, 1173 \sim 1726\text{K})/\text{J mol}^{-1} \pm 100 = -(232400 \pm 300) + (83.56 \pm 0.18)(\text{T/K})$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{NiO}, 1726 \sim 1823\text{K})/\text{J mol}^{-1} \pm 100 = -(247700 \pm 2100) + (92.25 \pm 1.18)(\text{T/K})$$



$$\Delta\mu[\text{O}_2, \text{Cu}(s)+\text{Cu}_2\text{O}(s)]/\text{J mol}^{-1} \pm 100 = -(331000 \pm 400) + (139.7 \pm 0.3)(\text{T/K}); (1183 \sim 1332\text{K})$$

$$\Delta\mu[\text{O}_2, \text{Cu}(l)+\text{Cu}_2\text{O}(s)]/\text{J mol}^{-1} \pm 600 = -(398600 \pm 4000) + (190.5 \pm 2.8)(\text{T/K}); (1352 \sim 1496\text{K})$$

$$\Delta\mu[\text{O}_2, \text{Cu}(l)+\text{Cu}_2\text{O}(l)]/\text{J mol}^{-1} \pm 400 = -(256900 \pm 5600) + (95.80 \pm 3.71)(\text{T/K}); (1496 \sim 1568\text{K})$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_2\text{O}, 1173 \sim 1356\text{K})/\text{J mol}^{-1} \pm 100 = -(165500 \pm 200) + (69.86 \pm 0.15)(\text{T/K})$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_2\text{O}, 1356 \sim 1517\text{K})/\text{J mol}^{-1} \pm 400 = -(189000 \pm 3200) + (87.38 \pm 2.22)(\text{T/K})$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_2\text{O}, 1517 \sim 1573\text{K})/\text{J mol}^{-1} \pm 200 = -(127300 \pm 3500) + (46.98 \pm 2.33)(\text{T/K})$$

第3章では、液体 Ni 中の酸素の飽和溶解度および活量を測定し、その結果に基づいて次式を得た。

$$\log (\text{mass per cent O}) \pm 0.009 = \frac{-(11030 \pm 220)}{(T/K)} + (5.847 \pm 0.123) ; (1722 \sim 1859)$$

$$\Delta G^\circ(O)/J \text{ mol}^{-1} \pm 240 = -(70940 \pm 6100) - (8.90 \pm 3.43)(T/K) ; (1733 \sim 1833)$$

$$\epsilon_o^\circ \pm 1.0 = \frac{-(158900 \pm 46700)}{(T/K)} + (75.8 \pm 26.2) ; (1733 \sim 1833)$$

第4章では、Ni(s)+NiO(s)を参照電極とした酸素濃淡電池を用いて、1573 Kにおける液体Cu中の酸素の活量測定およびCu(l)+Cu₂O(s,l)を測定電極としたときの平衡起電力の測定を行なった。得られた結果とCu-O系に関する他の文献値を用いて、液体Cu中の酸素についての熱力学的諸量およびCu(l)-Cu₂O(s,l)平衡におけるCu(l)とCu₂O(l)の化学ポテンシャルを次のように決定した。

$$\Delta G^\circ(O)/J \text{ mol}^{-1} \pm 600 = -(82400 \pm 2900) + (4.00 \pm 1.98)(T/K) ; (1373 \sim 1573 K)$$

$$\epsilon_o^\circ \pm 0.8 = \frac{-(3440 \pm 6330)}{(T/K)} - (4.5 \pm 4.4) ; (1373 \sim 1573 K)$$

$$(RT \ln a_{Cu})/J \text{ mol}^{-1} \pm 10 = -(73686 \pm 5961) + (454.85 \pm 34.69)(T/K) - (55.554 \pm 4.200)(T/K) \ln (T/K) ; (1358 \sim 1483 K)$$

$$(RT \ln a_{Cu})/J \text{ mol}^{-1} \pm 10 = (2760 \pm 200) - (2.41 \pm 0.13)(T/K) ; (1508 \sim 1583 K)$$

$$(RT \ln a_{Cu_2O})/J \text{ mol}^{-1} \pm 20 = (7130 \pm 320) - (5.64 \pm 0.20)(T/K) ; (1508 \sim 1583 K)$$

第5章では、液体Ni-Cu合金中の酸素の活量を1733 Kにおいて測定し、さらに酸素の飽和溶解度も測定した。これらの結果に新しい解析方法を適用して、酸素の無限希薄における活量係数 r_o° と1次の自己相互作用係数 ϵ_o° を1733 Kにおいて次のように評価した。

X_{Ni}	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
r_o°	0.249	0.229	0.212	0.199	0.196	0.193	0.206	0.208	0.268	0.324
$-\epsilon_o^\circ$	18.0	17.2	15.1	11.8	10.9	9.7	9.7	8.9	6.9	-1.9

$\ln r_o^\circ$ と ϵ_o° の合金組成依存性は異なるが、どちらも合金組成によってあまり変化しない共通の領域($X_{Ni}=0.7 \sim 0.3$)が存在することが分った。

第6章では、Ni(s,l)+NiO(s)+NiX₂O₄(s)〔X=Al, Ga〕系の酸素ポテンシャルおよびNiO(s)+NiX₂O₄(s)〔X=Al, Ga〕と平衡する液体Ni中の酸素の溶解度を測定し、次のような結果を得た。

(1) X = Al の場合

$$\Delta\mu(\text{O}_2, \text{Ni(s)} + \text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}) / \text{J mol}^{-1} \pm 300 = -(467500 \pm 2200) + (168.6 \pm 0.7)(\text{T/K}) ; \\ (1285 \sim 1558 \text{ K})$$

$$\Delta\mu(\text{O}_2, \text{Ni(l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiAl}_2\text{O}_4\text{(s)}) / \text{J mol}^{-1} \pm 400 = -(456800 \pm 4900) + (161.9 \pm 2.7)(\text{T/K}) ; \\ (1726 \sim 1835 \text{ K})$$

$$\log(\text{mass per cent O}) \pm 0.005 = \frac{-(10570 \pm 130)}{(\text{T/K})} + (5.567 \pm 0.073) ; (1720 \sim 1850 \text{ K})$$

(2) X = Ga の場合

$$\Delta\mu(\text{O}_2, \text{Ni(s)} + \text{NiO(s)} + \text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}) / \text{J mol}^{-1} \pm 200 = -(469200 \pm 700) + (170.0 \pm 0.5)(\text{T/K}) ; \\ (1271 \sim 1528 \text{ K})$$

$$\Delta\mu(\text{O}_2, \text{Ni(l)} + \text{NiO(s)} + \text{NiGa}_2\text{O}_4\text{(s)}) / \text{J mol}^{-1} \pm 500 = -(460300 \pm 5500) + (163.8 \pm 3.1)(\text{T/K}) ; \\ (1717 \sim 1853 \text{ K})$$

$$\log(\text{mass per cent O}) \pm 0.007 = \frac{-(10490 \pm 200)}{(\text{T/K})} + (5.510 \pm 0.114) ; (1725 \sim 1845 \text{ K})$$

これらの結果より、Ni(s)+NiO(s)+NiAl₂O₄(s)系 および Ni(s)+NiO(s)+NiGa₂O₄(s)系の酸素ポテンシャルはそれぞれ 1285～1558 K, 1271～1528 Kにおいて Ni(s)+NiO(s)系の酸素ポテンシャルと同じであること、そして NiO(s)+NiX₂O₄(s)〔X=Al, Ga〕と平衡する液体 Ni中の酸素の活量と濃度の関係は、Ni-O系における酸素の活量と濃度の関係の一部と見なせることが分った。

本研究に関する投稿論文

- 1) 固体電解質を用いた起電力法による液体ニッケル中の酸素の活量測定

家守伸正, 片山 巖, 幸塚善作

日本金属学会誌: 40 (1976), 751.

- 2) 起電力法を用いた高温領域における NiO , Cu_2O および CoO の標準生成自由エネルギーの測定

家守伸正, 片山 巖, 幸塚善作

日本金属学会誌: 41 (1977), 803.

- 3) Measurements of Standard molar Gibbs energies of formation of NiO , Cu_2O , and CoO from solid and liquid metals and oxygen gas by an e. m. f. method at high temperatures

N. Kemori, I. Katayama, Z. Kozuka

J. Chemical Thermodynamics : 11 (1979), 215.

- 4) Solubility limit and thermodynamic properties of oxygen in liquid nickel

N. Kemori, I. Katayama, Z. Kozuka

J. Chemical Thermodynamics : (1979), 7月投稿(掲載決定)

- 5) 起電力法による液体 Ni-Cu 合金中の酸素の活量測定

家守伸正, 片山 巖, 幸塚善作

日本金属学会誌: (1979), 8月投稿(掲載決定)

- 6) Thermodynamic Study of Oxygen in Liquid Copper

N. Kemori, I. Katayama, Z. Kozuka

Trans. JIM: (1979), 10月投稿

- 7) Chemical Potential and Solubility of Oxygen in Ni(s,l) Equilibrated with both NiO(s) and $\text{NiX}_2\text{O}_4\text{(s)}$ [X=Al, Ga]

N. Kemori, I. Katayama, Z. Kozuka

Trans. JIM: (1979), 11月投稿

8) Thermodynamic properties and solubility limits of oxygen in liquid
Ni+Cu alloys

N. Kemori, I. Katayama, Z. Kozuka

J. Chemical Thermodynamics : (1979), 12月投稿。

謝

辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始適切な御指導と御鞭撻を賜った大阪大学教授 工学博士・幸塚善作先生に対して深甚なる謝意を表わします。

本論文の作成にあたり、有益なる御助言と御討論を賜った大阪大学教授 工学博士・荻野和巳先生、同 森田善一郎先生に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、終始有益なる御教示を賜った大阪大学講師 工学博士・片山 巖先生に心から感謝いたします。

また本実験の計画ならびに実行にあたり、日頃から御援助を頂いた大阪大学助手 工学博士・大塚伸也先生、同 武津典彦先生に厚く御礼申し上げます。