

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

12

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 Æ

	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.	Ni O(s) および Cu ₂ O (s,1)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	Cu ₂ O(s,1) の標準生成自由エネルギー	26
2.6	考 察	29
2. 7	結 言	80
	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	惈		103
	5.4	考	察		106
	5. 5	結	計		117
		文	献		119
6.		Ni 1	NiO	-NiX ₂ O ₄ (X=Al,Ga)系の酸素の熱力学的性質	121
	6. 1	緒			121
	6.2	実験原	更		122
	6.3	実験装	置お	よび実験方法	123
	6. 3. 1	Ni(s	,1)	+NiO(s)+Ni X2O4(s) 〔X=Al,Ga〕系の酸素ポテンシャル の測定	123
	6. 3. 2	NiO(s) +	Ni X 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	実験紀	課		124
	6. 4. 1	Ni (s	s,l)	+NiO(s)+NiX ₂ O ₄ (s)〔X=A1,Ga〕系の酸素ポテンシャル	124
	6. 4. 2	NiO(s	s) + N	Ni $X_2O_4(s)$ $(X = A1, Ga)$ 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	撤		136
7.		総	括		137
		投稿論	文i		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がもたれているため、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Ni(s, 1)+NiO(s)の参照 電極としての安定性を調べるとともに、NiO(s)およびCu₂O(s, 1)の標準生成自由エネ ルギーを決定し、次にNi(s, 1)+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 (NiO+NiAl₂O₄, NiO+NiGa₂O₄)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 CaF₂ 型構造を有する 4 価陽イオン酸化物である Zr O₂、 Hf O₂、 CeO₂、 Th O₂ 等がある。これらの酸化物に 2 価 または 3 価の陽イオン (Ca²⁺, Y³⁺, Sc³⁺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 Ca F₂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 Zr O₂ + 0.15 CaO お よび 0.60 Zr O₂ + 0.40 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 ZrO₂の温度-圧力状態図^{3)~8)}を示す。純粋な ZrO₂ 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CaF₂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、ZrO₂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、Sc₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃)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、Zr_{1-x} M $_{X}^{2+}$ O_{2-x} あるいは Zr_{1-2x} M $_{2x}^{3+}$ O_{2-x} と表わすことがで



Fig.1-1 ZrO₂ phase diagram⁽³⁹⁾.



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

きる。

Fig.1-2 に $ZrO_2 - CaO$ 系状態図⁹⁾¹⁰⁾を示す。 $ZrO_2 - CaO$ 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 Ca ZrO₃ 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 ZrO₂ 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 $Zr_{1-X}Ca_XO_{2-X}$ と表わさ れ、 Zr^{4+} と Ca²⁺ 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 Ca_{Zr}^{2-} : Zr⁴⁺ 位置の Ca²⁺ (-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_0^{2+})の濃度は ZrO_2 に固容させる 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容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 CaF₂ type. • Ca; O F.

1.3 起電力法の原理

 W_{agner} ¹⁶⁾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。

$$Pt/P_{02}(I)/ZrO_2 + CaO/P_{02}(I)/Pt$$
 $tilde{v}(1-1)$

µ₀₂: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($t_{ion} = 1$)を考え、 $\mu_{o_2} \ge P_{o_2}$ との間に次の関係式が成立 すること に注意すると

μο。: 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: 絶体温度

式(1-2)は式(1-4)のように書ける。

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{R} \mathbf{T}}{4 \mathbf{F}} \ln \frac{\mathbf{P}_{02} (\mathbf{I})}{\mathbf{P}_{02} (\mathbf{I})} \qquad (1-4)$$

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 輪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 $\sigma_{\rm T}$ は陽イオン (${\rm Zr}^{4+}$, ${\rm Ca}^{2+}$)、陰イオン(${\rm O}^{2-}$)、電子(${\rm e}^{-}$)、および正孔(${\rm h}^{+}$)による部分 電気伝導度 $\sigma_{\rm c}$, $\sigma_{{\rm o}^{2-}}$, $\sigma_{{\rm e}^{-}}$, $\sigma_{{\rm h}^{+}}$ の和として次のように表わすことができる。

-6-

ここで σ_c は $\sigma_{Z_r}^{4+}$ $\delta_{C_a}^{2+}$ 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 $\sigma_{Z_r}^{2-}$ 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)

$$\frac{1}{2}O_2 + V_0^{2+} + 2e^- = 0 \qquad (1-6)$$

(ii)高酸素分圧側(正孔の生成)

$$\frac{1}{2}O_2 + V_0^{2+} = 2 h^+ \qquad (1-7)$$

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。

$$\frac{1}{2}\mu_{02} + \mu_{v_0^2+} + 2\mu_{e^-} = 0 \qquad \dots \qquad (1-8)$$

$$\frac{1}{2} \mu_{02} + \mu_{v_0^{2+}} = 2 \mu_{h^+} \qquad (1-9)$$

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、

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。

また荷電粒子 i の電気伝導度 σ_i は次のように書ける。

ここで $Z_i: 原子価、F: ファラデー定数、<math>u_i$: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。

$$\sigma_{\rm T} = \sigma_{\rm 0}^{2-} + K_3 P_{\rm 0_2}^{-1/4} + K_4 P_{\rm 0_2}^{1/4} \qquad (1-14)$$

log $\sigma_{\rm T}$ と log P₀₂ 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 $\sigma_{0^{2-}}$ の比として定義 され、t_{ion} ≥ 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・合金ー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 $t_{ion} \ge 0.99$ 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 \overline{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 $P_{o_2}(I)$ 、 $P_{o_2}(I)$ を用いて次のように表わすことができる。

$$\mathbf{E}_{\mathbf{m}} = (1 - \overline{\mathbf{t}}_{\mathbf{e}}) \frac{\mathbf{R} \mathbf{T}}{4 \mathbf{F}} \ln \frac{\mathbf{P}_{\mathbf{0}_{2}}(\mathbf{I})}{\mathbf{P}_{\mathbf{0}_{2}}(\mathbf{I})} \qquad (1 - 15)$$

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

- 8 -



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。

$$\pi^{*} = \frac{\sigma_{0^{2-}} \mathbf{R} \mathbf{T}}{16 \mathbf{F}^{2}} \int \frac{\mathbf{P}_{0_{2}}(\mathbf{I})}{\mathbf{P}_{0_{2}}(\mathbf{I})} (1 - \mathbf{t}_{ion}) d \ln \mathbf{P}_{0_{2}} \qquad (1 - 16)$$

この式より次のことが分る。

- 9 -

(ii) $P_{0_2}(I) \ge P_{0_2}(I)$ の差が大きい程 π^* は大きい。

(ii) $\sigma_{a^{2-}}$ 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、 $\sigma_{0^{2-}}$ が小さい電解質を使用することが望ましい。また(i)、(ii)より低酸素活量の測定には、 ZrO₂(+CaO)よりも ThO₂(+Y₂O₃)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 $t_{ion} \ge 0.99$ を満足する酸素分圧の下限は次式で与えられる。

本研究に使用された固体電解質に対する P_{02}^* は、Iwase and Mori³⁸⁾によって次のように決定 されている。

$$\log \frac{\mathbf{P}_{0_2}^*}{\mathbf{P}^\circ} = \frac{-70500}{(T/K)} + 24.12 \; ; \; (1673 \sim 1823 \text{ K}) \; \dots \; (1-18)$$

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

- 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 Hightemperature 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.

-11 -

- 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.Etsell 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. NiO(s)および $Cu_2O(s, l)$ 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 NiO(s) および Cu₂O(s,1)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。

NiO(s)の標準生成自由エネルギーについては、973K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 $6^{9)}$ 、Fischer and Pateisky¹⁰⁾, Oishi $6^{1)}$, Moser $6^{11)}$, Iwase $6^{12)}$ 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 NiO(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。

Cu₂O(s,1)の標準生成自由エネルギーについては、1173Kから 1356K (Cuの融点)までの温 度範囲では Kiukkola and Wagner³⁾, Steele⁷⁾, Charette and Flengas⁸⁾, Moriyama 6⁹⁾, Fischer and Pateisky¹⁰⁾, Jacob and Jeffes¹³⁾、Moser 6¹¹⁾が起電力法によ る測定結果を報告しており、1356 Kから 1517K (Cu₂O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

-13-

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 Ni(s,1)+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(ZrO₂ + 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淡電池を構成する。

M, $M_x O_v / Zr O_2 + CaO / Air$ $t \nu (2-1)$

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, Cu₂O)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(M+ M_xO_y) が示す平衡酸素分圧と関係づけられる。

ただし E : セル(2-1)の起電力(mV)

$$P^{e}(O_{2}) : M+M_{x}O_{y}$$
が示す平衡酸素分圧(P_{a})
 $P^{a}(O_{2}) : 空気中の酸素分圧(0.2095 × 101325 P_{a})$
R : 気体定数(8.3144 J m ol⁻¹ K⁻¹)
T : 絶対温度(K)
F : ファラデー定数(96.485 J mV⁻¹ m ol⁻¹)

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

$$x M (s, 1) + \frac{y}{2} O_2 (g) = M_x O_y (s, 1)$$
 (2-2)

-14 -

$$\mathcal{A}_{f}G^{\circ}(M_{x}O_{y}) = -RT \ln \frac{a(M_{x}O_{y})}{\{a(M)\}^{x}\{P^{e}(O_{2})/P^{\circ}\}^{y/2}} \dots (2-3)$$

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 $\mathcal{A}_f G^{\circ}(M_x O_y)$ 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。

$$\mathcal{A}_{\mathbf{f}} \mathbf{G}^{\circ} (\mathbf{M}_{\mathbf{x}} \mathbf{O}_{\mathbf{y}}) = \mathcal{A} \mathbf{G} (\mathbf{M}_{\mathbf{x}} \mathbf{O}_{\mathbf{y}}) + \mathcal{A} \varepsilon (\mathbf{M}_{\mathbf{x}} \mathbf{O}_{\mathbf{y}}) \quad \dots \quad (2 - 4)$$

$$\mathbf{I} \mathbf{G} (\mathbf{M}_{\mathbf{X}} \mathbf{O}_{\mathbf{Y}}) = \frac{\mathbf{y}}{2} \mathbf{R} \mathbf{T} \ln \frac{\mathbf{P}^{e} (\mathbf{O}_{2})}{\mathbf{P}^{\circ}} \qquad (2-5)$$

$$\varDelta \varepsilon (M_{\mathbf{x}}O_{\mathbf{y}}) = \mathbf{R} \mathbf{T} \ln \frac{\{\mathbf{a}(M)\}^{\mathbf{x}}}{\mathbf{a}(M_{\mathbf{x}}O_{\mathbf{y}})} \qquad (2-6)$$

M および M_xO_y がともに固体の場合は、M と M_xO_y の相互溶解度が無視できる。それゆえ、a(M= a (M_xO_y) = 1 とみなすことができ、式(2-6)より $\Delta \varepsilon$ (M_xO_y) = 0となるため、 $\Delta_f G^o(M_xO_y) = \Delta G(M_xO_y)$ となる。つまり M + M_xO_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_xO_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_xO_y のうち少なくとも一方が液体の場合は、M と M_xO_y の相互溶解度 が無視できなくなり、式(2-6)に従って $\Delta \varepsilon$ (M_xO_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 $\Delta G(M_xO_y)$ と決定すべき $\Delta_f G^o(M_xO_y)$ との差が大きくなるため、精度良く $\Delta_f G^o(M_xO_y)$ を決定するためには、 $\Delta \varepsilon$ (M_xO_y)を評価し なければならない。しかし $\Delta \varepsilon$ (M_xO_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_xO_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<u>気</u> 以上における $\Delta \varepsilon$ (NiO)、 $\Delta \varepsilon$ (Cu₂O)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。

 $\Delta \varepsilon$ ($M_x O_y$)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° (= 101325 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。

$$\Delta \mathbf{G} (\mathbf{M}_{\mathbf{X}} \mathbf{O}_{\mathbf{y}}) = \frac{\mathbf{y}}{2} \Delta \boldsymbol{\mu} (\mathbf{O}_{2}, \mathbf{M}(\mathbf{s}, 1) + \mathbf{M}_{\mathbf{X}} \mathbf{O}_{\mathbf{y}}(\mathbf{s}, 1)) \quad \dots \quad (2 - 7)$$

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 Cu₂O(s,1)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。

Pt · La CrO₃ / Ni (s, 1), NiO(s) / ZrO₂ + CaO / Air / Pt + u (2-2)

Pt·LaCrO₃/Cu(s,1), Cu₂O(s,1)/ZrO₂+CaO/Air/Pt +2N(2-3)

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 ークロム複合酸化物(LaCrO3, 直径2mm, 長さ12mm, 日本化学陶業製)を接合した。白金線と LaCrO3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。LaCrO3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1873K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 0	reagent grade

中に入れ、LaCrO3 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LaCrO3 とは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によって接着し た。このアルミナ保護管と安定化ジル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。 安定化ジル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、安定化ジル コニア管との電気的接触を良くするため、安定化ジルコニア管に白金線を巻きその上から白金へース トを塗った。

実験操作を以下に示す。安定化ジル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(±1 K以内,約2cm)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プに取り 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ジルコニア管内をロータリーポ ンプを用いて 10⁻¹Pa 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 を通って 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すこ 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、安定化ジルコニ 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、 ±1.5 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、起電力測定にはディ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。

-18-

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1.59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 LaCrO3 から不純物が混入するようなことがあれば、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なった。



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16mm,内径12mm,長さ500mm)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150g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

-19-

 $300 cm^3 mn^{-1}$ とした。測定電極側のリード線には、白金線の先端に LaCrO3 を接合して用いた。 2 相混合物 (M+M_xO_y)を入れた高純度アルミナルツボが均熱帯 (±1K以内, 3cm)の中に入っ ているため、この中に 挿入 している白金線と LaCrO3 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1509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773K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。

> > -20 -

$$\beta_{o}$$
:切片
 β_{i} (i=1,2,…, P): y の x_{i} に対する偏回帰係数
 ε_{α} :誤差
n :データの絵教

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)
$$\varepsilon_{\alpha} \ge \varepsilon_{\alpha'}$$
 は互いに独立である。 ($\alpha \le \alpha'$; $\alpha, \alpha' = 1, 2, ..., n$)
(2) ε_{α} の期待値は零である。 E〔 ε_{α} 〕=0($\alpha = 1, 2, ..., n$)

- (3) ε_{α} の分散はすべて等しい。 V(ε_{α}) = E(ε_{α}^{2}) = σ^{2} (α = 1, 2, …, n)
- (4) ε_{α} は正規分布に従う。 $\varepsilon_{\alpha} \in \mathbb{N}(0, \sigma^2)$ ($\alpha = 1, 2, \dots, n$)

ただし、 \mathbf{E} 〔A〕および \mathbf{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 \mathbf{y}_{α}^{*} を次のように表わすことにする。

$$y_{\alpha}^{*} \pm \sigma = (b_{0} \pm \sigma_{0}) + (b_{1} \pm \sigma_{1})x_{1\alpha} + (b_{2} \pm \sigma_{2})x_{2\alpha} + \dots + (b_{p} \pm \sigma_{p})x_{p\alpha}; (\alpha = 1, 2, \dots, n)$$
 (2-9)

ここで $\mathbf{b}_{\mathbf{0}}$ および $\mathbf{b}_{\mathbf{i}}$ (\mathbf{i} = 1, 2, …, P) は、次に示す量 \mathbf{Q} を最小にするという規準に従って計算 される。

この規準は $y_{\alpha} \ge y_{\alpha}^{*}$ 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, ..., P)、 α^{2} 、 σ_{0}^{2} 、および σ_{i}^{2} (i = 1, 2, ..., P)は、それぞれ式(2-11)~(2-15)によって 与えられる。

$$\mathbf{b}_{0} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{n} \psi_{\alpha}}{n} - \sum_{i=1}^{p} \left\{ \mathbf{b}_{i} \; \frac{\frac{\sum_{i=1}^{n} x_{i\alpha}}{n} \right\} \qquad (2-11)$$

$$\sigma^{2} = \mathbf{V} (\boldsymbol{y}_{\alpha}) = \mathbf{E} (\boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha}^{2}) = \frac{\sum_{\alpha=1}^{\Sigma} (\boldsymbol{y}_{\alpha} - \boldsymbol{y}_{\alpha}^{*})^{2}}{n-P-1} \qquad (2-13)$$

-21-

$$\sigma_i^2 = \nabla (b_i) = S^{ii} \sigma^2 \qquad (2-15)$$

ただし、S^{ij}、S^{ii'}、およびSⁱⁱは($x_1, x_2, ..., x_p$)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 $x_i \ge y \ge$ 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($x_1, x_2, ..., x_p$)の関数でもある。つまり $V[y^*_{\alpha}] = \sigma^2$ 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,..., 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($x_1, x_2, ..., x_p$)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 ± σ_A 、 ± σ_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±0.1 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±0.3 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向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(○,●)は Ni とNiOがと



Fig.2-3 The variation of E with T for cell (2-2). Te : eutectic temperature of Ni + NiO system.

もに固体の場合の測定点を示し、三角印(\triangle , \triangleq)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(\bigcirc , \triangle)は、Ni+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(\oplus , \triangleq)はジルコニア管の外側に Ni+NiO を置いた場合(実 験I)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 LaCrO₃ 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 Ni-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、Ni(s,1)+NiO(s)は参照電極として約1850K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。

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

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

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, $d\overline{G}$)、相対モルエンタルピー(relative partial molar enthalpy, $d\overline{H}$)、 相対モルエントロピー(relative partial molar entropy, $d\overline{S}$)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 $\sigma(d\overline{G})/d\overline{G} < \sigma(d\overline{H})/d\overline{H} < \sigma(d\overline{S})/d\overline{S}$ の順に大きくなり、特に $d\overline{S}$ に対する誤差は $d\overline{G}$ のそれに比べてはるかに大きく、 $d\overline{S}$ 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	Ε	and	т	obtained	bу	experimental	runs
for c	ell (2-2	2).					

Ru	n 1ª	Ru	n 2ª	Ru	n 3ª	Ru	n 4º	Ru	n 5°
T/K	<i>E</i> /mV	<i>T</i> /K	<i>E</i> /mV	T/K	<i>E</i> /mV	T/K	<i>E</i> /mV	T/K	E/mV
1285 1235 1417 1338 1541 1475 1642 1763 1722 1823	604.7 628.1 542.6 579.1 484.7 515.8 437.9 380.2 400.8 349.4	1304 1191 1375 1353 1607 1505 1662 1782 1741 1803	596.1 648.2 563.3 572.7 454.4 501.1 428.9 370.7 392.6 359.9	1272 1209 1388 1326 1584 1447 1683	611.6 640.5 557.2 585.4 465.8 529.0 419.6	1533 1473 1521 1489 1582 1552 1622 1602 1651 1641 1692 1670 1772 1732	485.3 511.7 490.8 506.4 463.3 476.8 446.8 446.8 446.8 446.8 433.7 433.7 433.7 413.7 424.2 376.4 396.9	1564 1453 1512 1502 1572 1541 1613 1592 1699 1630 1682 1662 1791 1751 1812	471.6 522.4 495.0 499.8 468.7 482.2 451.5 460.3 411.3 443.4 418.5 428.0 366.2 386.9 354.0
	Ru T/K 1285 1235 1417 1338 1541 1475 1642 1763 1722 1823	Run 1° T/K E/mV 1285 604.7 1235 628.1 1417 542.6 1338 579.1 1541 484.7 1475 515.8 1642 437.9 1763 380.2 1722 400.8 1823 349.4	Run 1° Ru T/K E/mV T/K 1285 604.7 1304 1235 628.1 1191 1417 542.6 1375 1338 579.1 1353 1541 484.7 1607 1475 515.8 1505 1642 437.9 1662 1763 380.2 1782 1722 400.8 1741 1823 349.4 1803	Run 1°Run 2° T/K E/mV T/K E/mV 1285604.71304596.11235628.11191648.21417542.61375563.31338579.11353572.71541484.71607454.41475515.81505501.11642437.91662428.91763380.21782370.71722400.81741392.61823349.41803359.9	Run 1°Run 2°Ru T/K E/mV T/K E/mV T/K 1285604.71304596.112721235628.11191648.212091417542.61375563.313881338579.11353572.713261541484.71607454.415841475515.81505501.114471642437.91662428.916831763380.21782370.71722400.81741392.61823349.41803359.9	Run 1° T/K Run 2° E/mV Run 3° T/K T/K E/mV T/K E/mV 1285604.71304596.112721235628.11191648.212091417542.61375563.313881338579.11353572.713261541484.71607454.415841475515.81505501.114471763380.21782370.71722400.81741392.61823349.41803359.9	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Run 1° T/K Run 2° E/mV Run 3° T/K Run 4° T/K T/K E/mV T/K E/mV T/K E/mV 1285604.71304596.11272611.61533485.31235628.11191648.21209640.51473511.71417542.61375563.31388557.21521490.81338579.11353572.71326585.41489506.41541484.71607454.41584465.81582463.31475515.81505501.11447529.01552476.81642437.91662428.91683419.61622446.81763380.21782370.71602455.01651433.71823349.41803359.91641437.91692413.71670424.21772376.41732396.9	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $

^a Ni(s.l) + NiO(s) mixture inside of ZrO_2 (+ CaO) tube.

^b Ni(s,l) + NiO(s) mixture outside of ZrO_2 (+ CaO) tube.

は1742K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 $\Delta \varepsilon$ (NiO)=0 として さしつかえない。しかし Ni が液体になると $\Delta \varepsilon$ (NiO) の値を評価しなければ、正確な $\Delta_f G^{\circ}$ (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 ΔG (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 Gibb	s energy of	formation	of	NiO.
	$\Delta_{f}G^{O}(NiO) = \Delta_{f}H^{O}(NiO)$	-TA _f S ^O (NiO)	1		

Reference	∆ _f H ⁰ (NiO)	$\Delta_{f}^{S^{O}(NiO)}$	<u>T</u>
Reference	kJ mol ⁻¹	J K ⁻¹ mol ⁻¹	ĸ
This work	-232.4 -247.7 (-250.5) ^a	-83.56 -92.25 (-93.94) ^a	1173 - 1726 1726 - 1823
4	-240.0	-92.42	298 - 2000
5	-233.9	-83.72 -94.60	1500 - 1726 1726 - 2000
6	-234.3 -262.1	-85.23 -108.70	298 - 1725 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 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \frac{1}{2}RTln \{P^{e}(O_{2})/P^{o}\}$

-25-

2.5.2 Cu₂0(s,1)の標準生成自由エネルギー

 $e\nu$ (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(〇)は Cu と Cu₂O 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 + Cu₂O 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 + Cu₂O 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/mV±0.2=(857.6±1.0) -(0.3957±0.0008)(T/K);(1183~1332K) … (2-19) E/mV±1.6=(1032.9±10.3) - (0.5272±0.0073)(T/K);(1352~1496K) … (2-20) E/mV±0.9=(665.6±14.6) -(0.2819±0.0096)(T/K);(1496~1568K) … (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 1333K

び偏晶温度(1338K, 1493K)と良い一致を示した。

 $Cu_2 O(s, l)$ 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

および 1497Kとなり、Kuxmann and Kurre¹⁹⁾が報告した擬 2元系 Cu-Cu,O の共晶およ

р,	.n. 1	P.	in 2	Rı	in 3	Rı	m 4
<i>T</i> /K	<i>E</i> /mV	T/K	<i>E</i> /mV	T/K	<i>E</i> /mV	T/K	<i>E</i> /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		

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

-26-



Fig.2-4 The variation of E with T for cell (2-3). T_e and T_m : eutectic and monotectic temperatures of Cu + Cu₂O system.

に示す。Cuの融点以上における本研究結果は $\Delta \varepsilon$ (Cu₂O) を考慮していないので $\Delta_{\mathbf{f}}$ G°(Cu₂O) ではなく、 Δ G (Cu₂O) の値に等しい。Cuの融点以上における $\Delta \varepsilon$ (Cu₂O) 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。

Reference	$\Delta_{f}^{H^{O}(Cu_{2}^{O})}$	$\Delta_{\mathbf{f}} S^{O}(Cu_2 0)$	Т
	kJ mol-l	J K ⁻¹ mol ⁻¹	K
This work	-165.5 -189.0 $(-199.3)^{a}$ -127.3	-69.86 -87.38 $(-95.34)^{a}$	1173 - 1356 1356 - 1517
	$(-128.4)^{a}$	(-47.90) ^a	1517 - 1575
4	-165.8 -180.7 -119.3	-67.57 -78.07 -37.28	298 - 1357 1357 - 1502 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 -192.1	-71.60 -89.54	873 - 1338 1338 - 1473
14	-190.2 -121.0	-89.41 -43.35	1356 - 1503 1503 - 1588
15	-208.8	-101.84	1356 - 1473
16	-188.1 -121.1	-87.52 -42.84	1353 - 1473 1513 - 1603

Table 2-5 Standard molar Gibbs energy of formation of Cu_20 . $\Delta_f G^0(Cu_20) = \Delta_f H^0(Cu_20) - T\Delta_f S^0(Cu_20)$

^a $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \frac{1}{2}RTln \{P^{e}(O_{2})/P^{o}\}$

Table 2-6 Eutectic and monotectic temperatures of

Ni + NiO and Cu + Cu₂O systems.

System	This work (T/K)	Previously reported value (T/K)
Ni-NiO	1742	1711(20)
Cu-Cu ₂ O	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8 mm,内径5 mm, 長さ40 mm)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,I)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 Schematić diagram of cell (2-4).

- 29 -



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

2.7 結 言

 C_{aO} 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、Ni(s,1)+NiO(s)および Cu(s,1)+Cu₂O(s,1)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 $\Delta_{f} G^{o}(M_{x}O_{y})$ を、無視できない場合は $\Delta G(M_{x}O_{y})$ を 決定した。次に用いたセルと得られた結果を示す。
(1) $P_t \cdot LaCrO_3 / Ni(s, 1), NiO(s) / ZrO_2 + CaO / Air / P_t$

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

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

 $\begin{aligned} & \Delta \mu \ (O_2, Ni (s) + Ni O(s)) / J mol^{-1} \pm 200 = -(464800 \pm 500) + (167.1 \pm 0.3) (T/K); (1191 \sim 1699K) \\ & \Delta \mu \ (O_2, Ni (l) + Ni O(s)) / J mol^{-1} \pm 200 = -(501000 \pm 3800) + (187.9 \pm 2.2) (T/K); (1722 \sim 1823K) \\ & \Delta f G^{\circ} (Ni O, 1173 \sim 1726 K) / J mol^{-1} \pm 100 = -(232400 \pm 300) + (83.56 \pm 0.18) (T/K) \\ & \Delta G^{\circ} (Ni O, 1722 \sim 1823 K) / J mol^{-1} \pm 100 = -(250500 \pm 1900) + (93.94 \pm 1.08) (T/K) \end{aligned}$

(2) $P_t \cdot LaCrO_3 / Cu(s, 1)$, $Cu_2 O(s, 1) / ZrO_2 + CaO / Air / P_t$ $E/mV \pm 0.2 = (857.6 \pm 1.0) - (0.3957 \pm 0.0008) (T/K)$; (1183~1332 K) $E/mV \pm 1.6 = (1032.9 \pm 10.3) - (0.5272 \pm 0.0073) (T/K)$; (1352~1496 K) $E/mV \pm 0.9 = (665.6 \pm 14.6) - (0.2819 \pm 0.0096) (T/K)$; (1496~1568 K)

 $\begin{aligned} & \Delta \mu \ (O_2, Cu(s) + Cu_2O(s)) / J \ mol^{-1} \pm 100 = -(331000 \pm 400) + (139.7 \pm 0.3) \ (T/K) \ (1183 \sim 1332K) \\ & \Delta \mu \ (O_2, Cu(1) + Cu_2O(s)) / J \ mol^{-1} \pm 600 = -(398600 \pm 4000) + (190.5 \pm 2.8) \ (T/K) \ (1352 \sim 1496K) \\ & \Delta \mu \ (O_2, Cu(1) + Cu_2O(1)) / J \ mol^{-1} \pm 400 = -(256900 \pm 5600) + (95.80 \pm 3.71) \ (T/K) \ (1496 \sim 1568K) \\ & \Delta_f \ G^{\circ}(Cu_2O, 1173 \sim 1356 \ K) / J \ mol^{-1} \pm 100 = -(165500 \pm 200) + (69.86 \pm 0.15) \ (T/K) \\ & \Delta G \ (Cu_2O, 1352 \sim 1496K) / J \ mol^{-1} \pm 300 = -(199300 \pm 2000) + (95.24 \pm 1.41) \ (T/K) \\ & \Delta G \ (Cu_2O, 1496 \sim 1568K) / J \ mol^{-1} \pm 200 = -(128400 \pm 2800) + (47.90 \pm 1.85) \ (T/K) \end{aligned}$

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。

 P_t /Ni(s), NiO(s)/ZrO₂+CaO/Cu(s, 1), Cu₂O(s, 1)/LaCrO₃ · P_t

また Ni(s, 1) + Ni Q(s)は 1200~1850 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。

- 31 -

REFERENCES

- 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 Hightemperature Systems", 3, London, (1968).
- 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.
- 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),032.
- 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.

- 32 -

- 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.

- 33 -

3. 液体Ni--〇系の熱力学的性質

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 6⁸⁾、および Belov 6⁹⁾ 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(1)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(1) 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(1)-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ルツボを用いたど Wriedt and Chipman⁵⁾の測定値とかなり異なっている。

液体 N i 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 $\dot{6}^{12}$ 、 Tankins $\dot{6}^{8}$ 、 Belov $\dot{6}^{9}$ 、 Schenk $\dot{6}^{13}$ が H_2/H_2O ガス平衡法により、 Bowers⁷⁾、 Sakao and Sano¹⁴⁾、 Schenk $\dot{6}^{13}$ が CO/CO₂ガス平衡法により、 さらに

- 34 -

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(1) + 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。

- 35 -

 $P_t \cdot La CrO_3 / O$ (in liquid Ni)/ $ZrO_2 + CaO / Ni(l)$, $NiO(s) / La CrO_3 \cdot P_t$

······ セル (3-1)

白金線とLaCrO3との接合部分が完全に均熱帯の中に入っており、Pt-LaCrO3 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。

$$E = \frac{R T}{2 F} \ln \frac{\{P^{e}(O_{2})/P\}^{1/2}}{a_{o}} \qquad (3 - 1)$$

ao: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(O₂): Ni(l) + 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 J mol⁻¹ 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_0 は、次のように Taylor 級数に展開することが可能である。

$$\ln a_{0} = \ln N_{0} + \ln \gamma_{0}^{\circ} + \varepsilon_{0}^{\circ} N_{0} + \rho_{0}^{\circ} N_{0}^{2} + \dots \qquad \dots \qquad \dots \qquad (3 - 2)$$

ここで N_0 は酸素原子のモル分率〔= $n_0 / (n_{Ni} + n_0)$ 〕、 γ_0^o は酸素の無限希薄に おける活量係数、 ε_0^o 、 ρ_0^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、

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 $\ln N_0$ と N_0^j (j=1,2,…,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 $\ln \gamma_0^\circ$ 、 ε_0° 、 ρ_0° 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。

$$\frac{1}{2} O_2 \quad (\mathscr{P}, \ 101325 \, P_a) \longrightarrow 0 \quad (\text{ in liquid Ni}, N_0 = 0.01 \) \qquad (3 - 4)$$

$$\mathcal{A} G^{\circ}(O) = R T \quad \ln \left(\gamma_0^{\circ} \swarrow 100 \right) \qquad (3 - 5)$$

-36 -

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_o = 0.01 である。

重回帰をN₀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 N i の純度は、99.98 mass per cent であった。この N i 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 N i および N i O 粉 末は、それぞれ 99.9 mass per cent 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 Zr O₂ + 0.11 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 N i および参照電極に対する電気的接触材料として 用いた La Cr O₃(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 Al₂O₃ ルツボの影響を除去するため、Al₂O₃ 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 Al₂O₃ ルツボに対してもう一度繰り返した後、蒸留水で練った NiO粉末を Al₂O₃ ルツボに内張り

-37 -



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 : ZrO_2 + 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A1₂O₃ルツボに入れた約1309のNiを精製したアルゴン雰囲気中で溶解して、A1₂O₃ルツボに内張りしたNiOおよび試料Niの上に置いた約29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(0.85ZrO₂+0.15MgO)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(1)-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 Pt – Pt · 13 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 容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(1)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 3~69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0.1~0.79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0.300~0.6999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以上の場合は、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 1259の Niを入れ、試料全体が完全に均熱帯(±1K以内,3cm)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1.59)を安定化ジルコニアルツボの底に充填した。参照電極および溶融試料側のリード線に は、その先端にLaCrO3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、LaCrO3の先端を約6mm露出させ、保護管の先端とLaCrO3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LaCrO3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

- 39 -



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、溶融試料側リ - 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19)の添加用、および分析試料採取用の アルミナ管が1本取り付けてある。

- 40 -

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 熱は復ら管 SiC抵抗発熱体により行ない、温度調節には、 $P_t - P_t \cdot 13$ 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 $P_t - P_t \cdot 13$ 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溶融試料側リード線 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19)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(ii) 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)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LaCrO3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、ディ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 (mass per cent 0)-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 Al₂O₃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 (\bullet , NiO crucible; \blacktriangle , Al₂O₃ crucible); 3---: Wriedt and Chipman (O, NiO crucible; \triangle , 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。

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

т/к	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 0) = A/T + B

Reference	A/K	В	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

- 43 -

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.

1733 K(C) er E/mV mass per cent 0 Run 10 5 24.01 0.2047 5 38.91 0.1566 1 45.72 0.1450 5 57.44 0.1242 6 57.44 0.11242 2 0.01139
er E/mV mass per cent 0 Run 10 5 24.01 0.2047 5 38.91 0.1566 1 45.72 0.1450 5 57.44 0.1242 6 57.44 0.1242
Run 10 5 24.01 0.2047 5 38.91 0.1566 1 45.72 0.1450 5 57.44 0.1242 5 39 0.1139
5 24.01 0.2047 5 38.91 0.1566 1 45.72 0.1450 6 57.44 0.1242 0 62 39 0.1139
9 Run 11
121.3 0.0505 99.80 0.0676
Run 12 9 188.3 0.0207
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
124.7 0.0484
3 98.35 0.0695 5 94.48 0.0741 5 70.30 0.1076 5 66.75 0.1118
6 Run 13
0 11.56 0.2144 7 10.67 0.2162 2 23.61 0.2082
9 Run 14
8 11.13 0.2455 5 18.35 0.2284 22.86 0.2054
21.65 0.2123
12.67 0.2334
Run 15
260.5 0.0096 4 244.3 0.0110 3 219.3 0.0136 9 198.8 0.0172 3 165.0 0.0283 5 129.1 0.0448 3 118.7 0.0521
73.20 0.0828
0 43.27 0.1482 0 29.67 0.1944 4
0 8 3 3 8 2 2 2

- 44 -

した酸素濃度の値を示し、Eと ln No 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中の酸素濃度を変 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(1)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、(1)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Al₂O₃ 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 Al₂O₃ 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 Al₂O₃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、Al₂O₃ルツボを NiO で内張りしない限り、NiO(s) + Ni Al₂O₄(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、Al₂O₃ 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、液体金属ー 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

- 45 -



Fig.3-4 The variation of E with $\ln N_0$. A : 1833 K; B : 1783 K; C : 1733 K; \bigstar : values at 1833, 1783, 1733 K determined from oxygen solubility measurements.

して成立すべき Henry の法則に予盾している。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⁾の測定結果にも見い出すことができる。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 るというようなことも考えられるからである。

式(3-3)に基づいて $\ln \gamma_0$ の N_0 に対する依存性を調べるため、各温度における〔 E + (RT/2 F) $\ln N_0$ 〕 と N_0 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 $[E + (RT/2F)lnN_0]$ with N₀. A : 1833 K; B : 1783 K; C : 1733 K; \bigstar : 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) $\ln N_0$ 〕が各温度において N_0 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。

 $E/mV \pm 1.5 = -74.669 \ln N_{o} + (1185 \pm 82) N_{o} - (350.8 \pm 0.4) ; 1733 K \cdots (3-8)$ $E/mV \pm 1.6 = -76.823 \ln N_{o} + (1015 \pm 55) N_{o} - (334.1 \pm 0.4) ; 1783 K \cdots (3-9)$

 $E/mV \pm 2.1 = -78.978 \ln N_0 + (859 \pm 80) N_0 - (317.3 \pm 1.0)$; 1833 K ... (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 N₀の1次の項-(RT/2F) ε_0^0 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

- 47 -

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_0° 、酸素の溶解の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^{\circ}(0)$ 、 および酸素の1次の 自己相互作用係数 ε_0° を決定することができる。これらの値は各温度において、

$$(\gamma_{0}^{\circ}, \Delta G^{\circ}(0)/J \text{ mol}^{-1}, \varepsilon_{0}^{\circ}, T/K)$$

$$= (0.249 \pm 0.03, -86370 \pm 190, -15.9 \pm 1.1, 1733)$$

$$= (0.287 \pm 0.03, -86800 \pm 190, -13.2 \pm 0.7, 1783)$$

$$= (0.326 \pm 0.04, -87260 \pm 310, -10.9 \pm 1.0, 1833)$$

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4G°(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. -O-: this work; --- : E.M.F.; --- : H₂/H₂O; ---: CO/CO₂; 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 H_2/H_2O (Tankins 6⁸)、 Belov 6⁹、Wriedt and Chipman¹¹、 Averin 6¹²)、CO/CO₂ (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 H_2/H_2O ガス平衡法を用いた Averin 6¹²、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。

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.

Deference	∆H ⁰ (0)	∆S ⁰ (0)	T	Experimental method
Kelerence	kJ mol ⁻¹	J K ⁻¹ mol-	l K	Dapoi imonour mounou
This work	-70.94	8.90	1733 - 1833	E.M.F.
11	-59.83	11.84	1769 - 1973	H2/H20
12	-75.58	6.28	1773 - 1973	H2/H20
7	-79.73	4.35	1726 - 1970	cō/cō ₂
8	-49.87	20.13	1738 - 1973	H ₂ /H ₂ 0
15	-97.36	-5.85	1743 - 1933	E.M.F.
9	-104.97	-6.73	1773 - 1973	H ₂ /H ₂ O
16	-85.25	1.04	1733 - 1948	E.M.F.
17	-81.8	2.8	1773 - 1873	E.M.F.

 $\Delta G^{O}(0) = \Delta H^{O}(0) - T\Delta S^{O}(0)$

 $1/2 \ O_{2}(g, 101325 \ Pa) \rightarrow O(in liquid Ni, N_{0}=0.01)$

時の標準エントロピー変化 4 S°(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^o 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^o 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。

- 49 -



Fig.3-7 The variation of ξ_0^0 with 1/T. --O-: 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、 $e\nu$ (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) N₀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 No のみに回帰させる方法
- (前) EをTとN。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 N₀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ー液体 Ni 界面に 生成した Ni Al₂O₄ 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N₀ 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 No 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_o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_oとの関係式中の各係数をTに回帰させ、Eを N_oとTの関数として決定する方法が最も

(2) 酸素分析の誤差

良いと思われる。

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 分析試料の研摩・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 Cu – 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 *d*(W) である。なぜならば、研摩方法についてはマイクロカッターのみで研 摩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、エメリー紙で研摩した試

- 51 -

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d(0)sと補正直線がもつ誤差(標準偏差) $d(0)_{\sigma}$ 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、d(0)s=±14 ppm となる。また各補正直線の標準偏差の平均値は、 $d(0)_{\sigma}$ =±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 ΣΔ(0) は次のように表わされる。

$$\Sigma \Delta(0) = \frac{W^*}{W + \Delta(W)} \{ \Delta(0)_8 + \Delta(0)_\sigma \} \qquad (3-13)$$

$$W^* = 0.300 \sim 0.699 \, g$$

$$W = 0.0600 \sim 0.8000 \, g$$

$$\Delta(W) \leq \pm 0.001 \, g$$

$$\Delta(0)_8 = \pm 14 \, \text{ppm}$$

$$\Delta(0)_\sigma = \pm 4 \, \text{ppm}$$

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、1000ppm 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 ppm $\leq |\Sigma \Delta(O)| \leq 210$ 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、

$$\ln \gamma_{0} = \ln \gamma_{0}^{\circ} + \varepsilon_{0}^{\circ} N_{0} + \rho_{0}^{\circ} N_{0}^{2} + \cdots$$
 (3-14)

In γ_0° 、 ε_0° 、 ρ_0° 等は ln γ_0 の N₀^j(j=1,2,...,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 In γ_0° 、 ε_0° 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が検査 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 γ_0° あるいは ε_0° 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、 $\ln \gamma_0$ の代わりに $\tau \nu (3-1)$ 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、 $\ln N_0$ 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 いう実験条件を、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ことが 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。

ここで $\beta_1 = -RT/2F$ 、 $X_1 = \ln N_0$ 、 $X_P = N_0^{P-1} = N_0^m$ (P=2, 3, …, P; m=1, 2, …, 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, …, 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、 $\sigma^2 \ge S^{ii'}$ が小さいほど良い。したがって $\sigma^2 \ge S^{ii'}$ 、および b_1 とその理論値 β_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, …, 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。

- (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, …, 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
^B 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
^ъ 2	••••	1410	-60.3	••••	1130	961		1340	1410
b3	••••	••••	36800	••••	••••	6860	••••	••••	-4470
bo	-285	-342	-310	-303	-338	-336	-324	- 355	-356
σŽ	16.4	2.12	2.99	5.77	2.49	2.54	9.75	2.16	2.22
sll	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	••••	••••	2.19x10 ⁸	••••	••••	3.26x10 ⁸		••••	2.01×10 ⁹
s ¹²	••••	-8.16x10	-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

-54 -

(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、 β_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_{O}° 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 6²⁵⁾、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)におけるめんどう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 \mathcal{L} G^o (O) と酸素の飽和溶解度 N^{*}₀ を式(3-3)に代入し、N^{*}₀には E=0 が対応していることに注意す ると、 ϵ^{0}_{0} は次のように表わすことができる。

$$\varepsilon_{0}^{0} = \frac{\ln \left\{ P^{e}(O_{2}) / P^{0} \right\}^{1/2} - \ln (100 N_{0}^{*}) - \Delta G^{0} O / RT}{N_{0}^{*}} \quad \dots \qquad (3 - 20)$$

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。

$$\varepsilon_{0}^{0} = \frac{3484 / (T/K) - 2.197}{\exp\{-25080 / (T/K) + 9.960\}}; \quad (1733 \sim 1833 \text{ K}) \quad \dots \quad (3-21)$$

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) **Δε** (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 $\Delta \varepsilon$ (NiO)の値を次式に従い評価することができる。

 $\Delta \epsilon$ (NiO) = RT ln $a_{\rm Ni}$

= RT { $(1 + \varepsilon_0^{o}) \ln (1 - N_0^{*}) + \varepsilon_0^{o} N_0^{*}$ } (3 - 22)

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



Fig.3-8 The variation of $\Delta \xi$ (NiO) with T.

-56 -

とにより決定され、次のように表わされた。

式(3-23)を第2章で求めた 1722~1823 Kにおける *d*G(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。

3.6 結 言

液体 N i 中の酸素の飽和溶解度を N i O(s) と平衡 させた液体 N i 中の酸素 濃度を測定すること により決定した。また液体 N i 中の酸素の活量を N i (1) + N i O(s) を参照電極とし C a O 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。

$$log (mass per cent 0) \pm 0.009 = \frac{-(11030 \pm 220)}{(T/K)} + (5.847 \pm 0.123) ; (1722 \sim 1859 K)$$

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

$$P_{t} \cdot LaCrO_{3} / O (in \ liquid \ Ni) / ZrO_{2} + CaO / Ni(l), NiO(s) / LaCrO_{3} \cdot P_{t}$$

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

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

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

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	$\Delta G^{\circ}(O) / J_{mol}^{-1}$	$\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{o}}^{\mathrm{o}}$	$r_{\rm o}^{\circ}$
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

- 57 -

 $\Delta G^{\circ}(0)/J mol^{-1} \pm 240 = -(70940 \pm 6100) - (8.90 \pm 3.43) (T/K)$; (1733~1833K)

$$\varepsilon_{0}^{0} \pm 1.0 = \frac{-(158900 \pm 46700)}{(T/K)} + (75.8 \pm 26.2) ; (1733 \sim 1833 K)$$

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

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

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.Novochatskij, and Yu.A.Lobanov: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk, 3(1967), 53.
- 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. Easenhüttw., 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.
- 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.

- 59 -

- 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⁾、 Gerlach $\dot{\beta}^{4)}$ 、 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 H₂/H₂O ガス平衡法により、そして Girardi and Siebert⁹⁾、 Sano and Sakao¹⁰⁾、 Young¹¹⁾が CO/CO₂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_2 Oガス平衡法に よる Block and Stüwe⁷⁾、CO/CO。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、1473K以上の温度における研究としては 1573K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 1373~1473K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 С u 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、1573K 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(1)+Cu₂O(s,1)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~ 1573K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(1) - Cu₂O(s,1)系の溶解度データに、Gibbs-

- 61 -

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(1) \mathcal{E} Cu₂O (s,1) が平衡している場合の Cu(1) \mathcal{E} Cu₂O(1) 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。

 P_t /Ni(s), NiO(s)/ZrO₂+CaO/O(in liquid Cu)/LaCrO₃・P_t … セル (4-1) 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。

$$E = \frac{R T}{2 F} \ln \frac{a_0}{\{P^e(O_2) / P^\circ\}^{1/2}} \qquad (4 - 1)$$

 $P^{e}(O_{s})$: 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 。を用いて次のように表わすことができる。

 $a_{o} = \gamma_{o}^{\circ} N_{o} \exp(\varepsilon_{o}^{\circ} N_{o})$ (4-2) γ_{o}° : 酸素の無限希薄における活量係数 ε_{o}° : 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、

$$E = \frac{RT}{2F} \ln N_0 + \frac{RT}{2F} \varepsilon_0^0 N_0 + \frac{RT}{2F} \left(\ln \gamma_0^0 - \ln \left\{ \frac{P^0(O_2)}{P^0} \right\}^{1/2} \right) \quad (4-3)$$

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 $\varepsilon_0^{\circ}=0$ 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。

- 62 -

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

実際の金属ー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_o^o 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^o 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。

 $P_t / Ni(s), NiO(s) / ZrO_2 + CaO / Cu(1), Cu_2O(s, 1) / LaCrO_8 · P_t ····· セル (4-2)$ 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_0^0 は、 E^{*}、 N^{*}₀、 γ_0° 、および P^e(O₂)を用いて次のように表わされる。

$$\varepsilon_{0}^{o} = \frac{E^{*} - (RT/2F) \ln N_{0}^{*} - (RT/2F) (\ln \gamma_{0}^{o} - \ln \{P^{e}(O_{2})/P^{o}\}^{1/2})}{(RT/2F) N_{0}^{*}} \cdots (4 - 5)$$

さらに Ni(s)+NiO(s) が示す平衡酸素分圧 P^e(O₂)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 $\Delta\mu$ (O₂)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。

$$\begin{aligned} \mathcal{\Delta}\mu (O_2) &= RT \ln \{P(O_2, Cu + Cu_2O) / P^{\circ} \} \\ &= 4 F E^* + RT \ln \{P^{e}(O_2) / P^{\circ} \} \qquad (4-6) \end{aligned}$$

$$P(O_2, Cu + Cu_2O) : Cu(1) + Cu_2O(s, 1) \overrightarrow{mst} \overrightarrow{r} \overrightarrow{m} \overrightarrow{m} \overrightarrow{m} \overrightarrow{s} \overrightarrow{S} \overrightarrow{E} \end{aligned}$$

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

- 63 -

4.3 実験装置および実験方法

S	Pb	Ag	Fe	Ni	Zn	As	Bi	Sn
8	7	6	4	2	2	1	1	1
Те	Р	Al	Au	Cđ	Sb	Se	Si	Mn
1	0	0	0	0	0	0	0	0

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

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 との電気的接触に用いた LaCrO₃ (外径 2 mm、長さ 10 mm) は、日本化学陶業製である。

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

- 64 -

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摩し、 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
	E/mV	142.6	155.2	160.0	183.5	199.5
1573	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よそ $\ln N_0 \langle -43 \rangle$ であることが分る。

h γ_0 の N₀に対する依存性をより正確に調べるため、〔E-(RT/2F) ln N₀〕とN₀の関係を Fig. 4-2 に示す。この図からもまた、1573K における液体 Cu 中の酸素は、 実験誤差 の範囲内で約 N₀ = 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 的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 γ_0 - N₀ 図を見ると、 N₀ = 0.01 までは各温度において

- 65 -



Fig.4-1 The variation of E with lnNo at 1573 K.



Fig.4-2 The variation of $[E - (RT/2F)lnN_0]$ with N₀ 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 $\gamma_0^{\circ} = 0.287 \pm 0.05$ を得た。また反応式(4-7)の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^{\circ}(0)$ は、式(4-8)によって与えられるので、
$$\frac{1}{2}O_2 (\mathscr{G}, 101325 \text{ Pa}) \to 0 \text{ (in liquid Cu, N}_0 = 0.01 \text{)} \qquad (4 - 7)$$

$$\Delta G^{\circ}(0) = \text{RT In} (\gamma_0^{\circ} 100 \text{)} \qquad (4 - 8)$$

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

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。

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

E^{*}/mV±0.5 = (540.5±13.9) +(0.1864±0.0091) (T/K); (1503~1560K) …… (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、 $Cu(1) + Cu_2O(s, 1)$ 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。

- 67 -

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

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

 $Cu(1) + Cu_2O(s, 1)$ 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。このことからも、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 $Cu(1) + Cu_0O(s,1)$ 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、Ni(s)+ 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 Δ_{f} G°(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、 Δ_{f} G°(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) $(\ln \gamma_{0}^{\circ} - \ln \{P^{e}(O_{2})/P^{\circ}\}^{1/2})$ の値を各論文に掲載

- 69 -

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B、F、 $d_f G^{\circ}$ (NiO)の値から(RT/2F)[$\ln\gamma_0^{\circ} - \ln\{P^e(O_2)/P^{\circ}\}^{1/2}$]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 $(RT/2F) \left[\ln \gamma_0^\circ - \ln \left\{ P^e(O_2)/P^\circ \right\}^{1/2} \right]$ and γ_0° .

Reference	Ŧ/K	$(\text{RT/2F})\left[\ln\gamma_0^{\circ} - \ln\left\{\text{P}^{\circ}(\text{O}_2)/\text{P}^{\circ}\right\}^{\frac{1}{2}}\right]/\text{mV}$	γ ^{0(a)}	Υ ⁰ (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.

- 70 -

 $\{P^{e}(O_{2})/P^{\circ}\}^{1/2}$]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 γ_{0}° を計算した。本研究において計算された γ_{0}° および各研究者によって報告された γ_{0}° 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 γ_{0}° は、前述の γ_{0}° 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) $[\ln \gamma_0^{\circ} - \ln \{P^e(O_2)/P^{\circ}\}^{1/2}]$ 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 $(RT/2F) \left[\ln \gamma_0^\circ - \ln \left\{ P^e(O_2)/P^\circ \right\}^{1/2} \right]$ and T.

 $(BT/2F)[1n\gamma_{0}^{\circ}-1n\{P^{e}(O_{2})/P^{\circ}\}^{1/2}]/mV\pm2.7=(777.4\pm13.5)-(0.2139\pm0.0093)(T/K);$ (1373~1573K)...(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 $\Delta G^{\circ}(O)$ 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。

- 71 -

 $\Delta G^{\circ}(O) / J_{mol}^{-1} \pm 600 = -(82400 \pm 2900) + (4.00 \pm 1.98)(T/K); (1373~1573 K)$ (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.

 $1/2 \ O_2(g, 101325 \ Pa) \rightarrow O(in liquid Cu, N_0=0.01)$

$\Delta G(0) = \Delta H(0) \rightarrow T\Delta S(0)$									
Reference	∆H ⁰ (0)	∆S ⁰ (0)	T						
	kJ mol ⁻¹	J K ⁻¹ mol ⁻¹	K						
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						

$$\Delta G^{O}(0) = \Delta H^{O}(0) - T\Delta S^{O}(0)$$

(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I)。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_o) - N_o図あるいは ln γ_0 -N_o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 I に よって決定した ε_0^0 の精度は、どちらも N₀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。

22) 23) 式 (4-3)に基づいて処理した Jacob and Jeffes、Kulkarni、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

Table 4	4 - 6	$E = \frac{RT}{2F} \ln N_0 + \frac{RT}{2F} \epsilon_0^0 N_0 -$	$+ \frac{\mathrm{RT}}{2\mathrm{F}} \left[\ln \gamma_0^{\circ} - \ln \right]$	$\left\{\frac{\mathbf{P}^{e}(\mathbf{O}_{2})}{\mathbf{P}^{o}}\right\}^{1/2}$	
Reference	T/K	[E - (RT/2F)lnN _O]/mV	10 ² N ₀	80(a)	£ <mark>0</mark> (ъ)
This work	1573	-(798 <u>+</u> 61)N ₀ +(444.1 <u>+</u> 1.3)	0.1808 - 4.9138	-(11.8_0.9)	-6.1
22	1373	-(545 <u>+</u> 97)N ₀ +(487.4 <u>+</u> 1.0)	0.2101 - 1.6248	-(9.2 <u>+</u> 1.6)	-8.7
	1573	-(504 ⁺ 79)N ₀ +(446.9 ⁺ 0.8)	0.1921 - 1.6793	-(7.4_1.2)	-7.0
23	1373	-(483 <u>+</u> 139)N ₀ +(481.5 <u>+</u> 1.2)	0.0469 - 1.9757	-(8.2 ⁺ 2.3)	-4.5
	1473	-(616 ⁺ 226)N ₀ +(462.6 ⁺ 1.8)	0.0683 - 1.7830	-(9.7 <u>+</u> 3.6)	-7.1
	1573	-(728_109)N ₀ +(436.9_1.4)	0.1508 - 2.6038	-(10.7 ⁺ 1.6)	-6.0

 $\xi_0^0(a)$: values calculated from equation (4-3).

 $\mathcal{E}_{Q}^{0}(b)$: values calculated from equation (4-5).

- 73 -

-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 N₀^{*}が必要である。そこで本研究では、 N₀^{*}として Kuxmann and Kurre⁵⁾の値(Cu(1)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(1)が Cu₂O(1)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(1)+Cu₂O(s)および Cu(1)+Cu₂O(1)領域においてそれぞれ次のように表わされた。

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

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

またKuxmann and Kurreが報告した各温度における No * Table 4-7に示す。

Table 4-7 Solubility of oxygen in liquid Cu in equilibrium with $Cu_2O(s,1)$ reported by Kuxmann and Kurre⁽⁵⁾.

 Т/К	1358	1393	1438	1463	1483	<u></u>
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。

- (j) 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 ε⁰₀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る。
- (ii) 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($\varepsilon_0^0 = -6.1$)は、電量滴定法を用いてCu₂O(1)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⁾ Reimann³¹⁾の結果($\varepsilon_0^0 = -6.1, -6.0; 1573$ 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することができると言える。

Table 4 - 5 に示した各温度における(RT/2F) $[\ln r_0^\circ - \ln \{P^e(O_2)/P^\circ\}^{1/2}]$ 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^{*} を式(4-5)に代入することによって得られた ε_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。



 $\boldsymbol{\varepsilon_{0}^{0} \pm 0.8} = \frac{-(3440 \pm 6330)}{(T/K)} - (4.5 \pm 4.4) ; (1373 \sim 1573 \text{ K}) \qquad (4 - 1.7)$

- 75 -

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 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.

	-0	-		
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

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

(3) $Cu(1) + Cu_2O(s,1)$ 中の Cu(1)の化学ポテンシャル

本研究において決定した e^o₀ および Table 4 - 7 に示した N^{*}₀を用いると、Cu₂O(s,1)と平 衡している Cu(1)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。

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

ここで $\ln \gamma_0 = \ln \gamma_0^\circ + \varepsilon_0^\circ N_0$, $N_{C_1} = 1 - N_0$ であることに注意すると、式(4-18)は

$$d \ln \gamma_{Cu} = - \frac{\varepsilon_0^0 N_0}{1 - N_0} d N_0 \qquad \dots \qquad (4 - 19)$$

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

$$\ln \gamma_{C_{u}}(at N_{0}^{*}) = \varepsilon_{0}^{0} \{ \ln (1 - N_{0}^{*}) + N_{0}^{*} \} \qquad (4 - 20)$$

よって Cu(l) + Cu₂O(s,1)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。

- 76 -

 $\operatorname{RT} \ln a_{\operatorname{Cn}} = \operatorname{RT} \left\{ \left(1 + \varepsilon_0^{0} \right) \ln \left(1 - \operatorname{N}_0^{*} \right) + \varepsilon_0^{0} \operatorname{N}_0^{*} \right\} \quad \dots \quad (4-21)$

Fig.4 - 7に、RT ln a_{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。

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

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



Fig.4-7 The variation of $RTln(a_{Cu})$ with T.

(4) Cu(1)+Cu₂O(1)中のCu₄O(1)の化学ポテンシャル

Cu(1)と平衡している Cu₂O(1)の活量[標準状態は化学量論組成の Cu₂O(1)]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Cu₂O(1)の標準生成自由エネルギー **4**f G[°](Cu₂O)は、式(4-25)のように書ける。

$$2 \operatorname{Cu}(1) + \frac{1}{2} \operatorname{O}_{2}(g) = \operatorname{Cu}_{2} \operatorname{O}(1) \qquad \dots \qquad (4-24)$$

$$\Delta_{f} \operatorname{G}^{\circ}(\operatorname{Cu}_{2} \operatorname{O}) = -\operatorname{RT} \ln \frac{a_{\operatorname{Cu}_{2}} \operatorname{O}}{(a_{\operatorname{Cu}})^{2} a_{\operatorname{O}}} \qquad \dots \qquad (4-25)$$

ただし、 a_0 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、 $a_0 = \{P(O_0)/P^o\}^{1/2}$ に等しい。式(4-25)を変形すると、

RTln $a_{Cu_2O} = 2 RT ln a_{Cu} + RT ln a_0 - A_f G^{\circ}(Cu_2O)$ (4-26) が得られる。式(4-26)を一定温度において徴分すると、

d ln
$$a_{Cu_2O}$$
= 2 d ln a_{Cu} + d ln a_0 (4-27)
が導かれる。ここでCu-O系に対するGibbs-Duhemの式

よって Cu(l) と平衡する Cu₂O(l)の活量は、上式を N₀ = 1/3 から N₀ = N₀ まで積分することによって、与えられる。

式(4-30)から明らかなように、方法(i)を用いてCu₂Q(1)の活量を求めるには、単相Cu₂O(1)中の 酸素の活量 a_0 と酸素濃度N₀との関係がN₀ = N₀['] から N₀ = 1/3 の範囲において 測定されねばな らない。しかし Cu₂O(1) が ルツボ材と反応 しやすいため、単相Cu₂O(1)中の a_0 の測定精度 はあまり良くない。さらに a_0 とN₀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。

(jj) Cu-Cu₂O 擬 2 元系の平衡状態図から求める方法

²⁴⁾ Cu(1)と平衡するCu₂O(1)の活量は、Hiskes and Tiller 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、

- 78 -

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、

$$\mu_{A}^{i} (X_{B}, T) = \mu_{A}^{j} (X'_{B}, T) \qquad \dots \qquad (4-31)$$

$$\mu_{B}^{i} (X_{B}, T) = \mu_{B}^{j} (X'_{B}, T) \qquad \dots \qquad (4-32)$$

で表わされる。ここで $\mu_{A}^{P} \geq \mu_{B}^{P}$ (P=i,j)はGibbs-Duhemの式を満足しなければならないので、

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。

式(4-34)の各項について dX に対する微分商を考えると、

となり、dX+dY=Oを考慮すると式(4-34)は最終的に、

$$Y\left(\frac{\partial \mu_A^P}{\partial Y}\right) = X\left(\frac{\partial \mu_B^P}{\partial X}\right)$$
; (P=i, j)(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)の右辺を、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。

$$X\left(\frac{\partial \mu_{B}^{P}(X,T)}{\partial X}\right) = \sum_{n=0}^{N} \sum_{m=0}^{M} \beta_{mn}^{P} (T-T_{c})^{m} (X-X_{c})^{n}; (P=i,j)\cdots(4-37a)$$
$$= \sum_{n=0}^{N} \sum_{m=0}^{M} (-1)^{n} \beta_{mn}^{P} (T-T_{c})^{m} (Y-Y_{c})^{n}; (P=i,j)\cdots(4-37b)$$

- 79 -

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

ここで次の関係

$$(X-X_{c})^{n} = \sum_{q=0}^{n} (-1)^{q} {}_{n}C_{q} X_{c}^{q} X^{n-q}$$

を式(4-37a)に代入し整理すると、

$$\left(\frac{\partial \mu_{B}^{P}(X,T)}{\partial X}\right) = \sum_{n=0}^{N} \sum_{m=0}^{M} \beta_{mn}^{P} (T-T_{c})^{m} (-1)^{n} X_{c}^{n} \frac{1}{X} + \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=0}^{M} \beta_{mn}^{P} (T-T_{c})^{m} \sum_{q=0}^{n-1} (-1)^{q} \sum_{n=0}^{N} (T-T_{c})^{m} \sum_{q=0}^{n-1} (-1)^{q} \sum_{n=0}^{N} (T-T_{c})^{n} \sum_{q=0}^{n-1} (-1)^{q} \sum_{q=0}^{N} (T-T_{c})^{n} \sum_{q=0}^{N$$

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、

$$\begin{split} \mu_{B}^{P}(X,T) = & \begin{cases} \sum_{n=0}^{N} \sum_{m=0}^{M} \beta_{mn}^{P} (T-T_{c})^{m} (-1)^{n} X_{c}^{n} \end{bmatrix} \ln X + \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=0}^{M} \beta_{mn}^{P} (T-T_{c})^{m} \\ & \left\{ \sum_{q=0}^{n-1} \frac{(-1)^{q}}{n-q} \sum_{n=0}^{n} \alpha_{q}^{Q} X_{c}^{q} X^{n-q} \right\} + I_{B}^{P} & \dots \dots \dots \dots (4-40) \\ & I_{B}^{P} : \overline{\mathfrak{h}} \mathcal{G}_{\overline{z}} \mathfrak{A} \end{split}$$

と書き表わすことができる。同様に式(4-36)、(4-37b)から、

$$\begin{split} \mu_{A}^{P}(\mathbf{X},\mathbf{T}) &= \left\{ \sum_{n=0}^{N} \sum_{m=0}^{M} \beta_{mn}^{P} (\mathbf{T} - \mathbf{T}_{c})^{m} \mathbf{Y}_{c}^{n} \right\} \ln \mathbf{Y} + \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=0}^{M} (-1)^{n} \beta_{mn}^{P} (\mathbf{T} - \mathbf{T}_{c})^{m} \\ &\left\{ \sum_{q=0}^{n-1} \frac{(-1)^{q}}{n-q} {}_{n} \mathbf{C}_{q} \mathbf{Y}_{c}^{q} \mathbf{Y}^{n-q} \right\} + \mathbf{I}_{A}^{P} \qquad \dots \dots \dots \dots (4-41) \\ &\mathbf{I}_{A}^{P} : \ \tilde{\mathbf{g}} \beta \boldsymbol{\Xi} \boldsymbol{\Sigma} \end{split}$$

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。

$$\lim_{X \to 1} \mu_{B}^{P} = \mu_{B}^{P_{o}} + RT \ln X \qquad \dots \qquad (4-42)$$

$$\lim_{Y \to 1} \mu_{A}^{P} = \mu_{A}^{P_{o}} + RT \ln Y \qquad \dots \qquad (4-43)$$

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

-80 -

XおよびYについての恒等式であることに注意すると、

$$I_{B}^{P} = \mu_{B}^{P_{o}} - \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=0}^{M} \beta_{mn}^{P} (T - T_{c})^{m} \sum_{q=0}^{n-1} \frac{(-1)^{q}}{n - q} {}_{n}C_{q}X_{c}^{q} \qquad \dots (4 - 44)$$

$$I_{A}^{P} = \mu_{A}^{P_{o}} - \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=0}^{\mathcal{L}} (-1)^{n} \beta_{mn}^{P} (T - T_{c})^{m} \sum_{q=0}^{n-1} \frac{(-1)^{q}}{n-q} {}_{n}C_{q}Y_{c}^{q} \qquad \cdots (4-45)$$

$$\sum_{n=0}^{N} \sum_{m=0}^{M} (-1)^{n} \beta_{mn}^{P} (T - T_{c})^{m} X_{c}^{n} = RT \qquad \dots (4 - 46)$$

$$\sum_{n=0}^{N} \sum_{m=0}^{M} \beta_{mn}^{P} (T-T_{c})^{m} Y_{c}^{n} = RT$$
 (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。

$$\mu_{A}^{P}(X,T) = \mu_{A}^{P_{o}}(T) + RT \ln Y + \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=0}^{M} (-1)^{n} \beta_{mn}^{P} (T-T_{c})^{m} \left\{ \sum_{q=0}^{n-1} \frac{(-1)^{q}}{n-q} {}_{n}C_{q}Y_{c}^{q}(Y^{n-q}-1) \right\} \qquad \dots (4-48)$$

$$\mu_{B}^{P}(X,T) = \mu_{B}^{P_{o}}(T) + RT \ln X + \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=0}^{M} \beta_{mn}^{P} (T-T_{c})^{m}$$

$$\left\{ \frac{n-1}{2} \frac{(-1)^{q}}{n-q} nC_{q}X_{c}^{q} (X^{n-q}-1) \right\} \qquad \dots (4-49)$$

$$t t t \cup \sum_{n=0}^{N} \sum_{m=0}^{M} (-1)^{n} \beta_{mn}^{P} (T - T_{c})^{m} X_{c}^{n} = RT \qquad \dots (4-46)$$
$$\sum_{n=0}^{N} \sum_{m=0}^{M} \beta_{mn}^{P} (T - T_{c})^{m} Y_{c}^{n} = RT \qquad \dots (4-47)$$

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 独立変数の数 α は、 $\alpha = (N+1)(M+1) - 2(M+1)$

$$= (M+1) (N-1) \cdots (4-50)$$

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2 α 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

- 81 -

るデータがあれば、 β_{mn}^{i} および β_{mn}^{j} に関する式が 2 α 個以上得られるので、 μ_{A}^{P} (X,T) と μ_{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、 $X_c = T_c = M = O$ とすると式 $(4-46) \sim (4-49)$ は次のように表わされる。

$$\mu_{B}^{P}(X,T) = \mu_{B}^{P_{o}}(T) + RT \ln X + \sum_{n=1}^{N} \beta_{on}^{P} \frac{1}{n} (X^{n-1} - 1) \qquad \dots (4-52)$$

$$t t t = R T \qquad \cdots (4-53)$$

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

Hiskes and Tiller ²⁴⁾ $dN = 2 \sim 4 \pm coorean + coor$

$$\mu_{A}^{P}(X,T) = \mu_{A}^{P_{o}}(T) + RT \ln Y + X^{2} \sum_{n=2}^{N} [(-1)^{n} \beta_{0n}^{P} \{h(n,q,n-2) + Yh(n,q,n-3) + \cdots + Y^{n-2} h(n,q,o)\}] \qquad (4-55)$$

$$\mu_{\rm B}^{\rm P}({\rm X},{\rm T}) = \mu_{\rm B}^{\rm P}({\rm T}) + {\rm RT}\ln{\rm X} + {\rm Y}^2 \sum_{n=2}^{\rm N} \left\{\beta_{\rm on}^{\rm P}\left(\frac{n-1}{n} + \frac{n-2}{n}{\rm X} + \dots + \frac{1}{n}{\rm X}^{n-2}\right) \cdots (4-56)\right\}$$

$$ttil h(n,q,i) = \sum_{q=0}^{0} \frac{(-1)^{q}}{n-q} nC_{q} + \sum_{q=0}^{1} \frac{(-1)^{q}}{n-q} nC_{q} + \dots + \sum_{q=0}^{i} \frac{(-1)^{q}}{n-q} nC_{q}$$

N = 2~4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次の項の係数が(4 β_{03}^{P} +6 β_{04}^{P})/12となるべきところが、彼らの論文においては(4 β_{03}^{P} +8 β_{04}^{P})/12と記されている。式(4-55)、(4-82-

-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。

$$X_{Cu} = \frac{1 - 3N_0}{1 - 2N_0} \qquad \dots \qquad (4 - 59)$$

$$X_{Cu_20} = \frac{N_0}{1 - 2N_0} \qquad \dots \qquad (4 - 60)$$

μ::成分iの化学ポテンシャル

No:Cu-O系における酸素原子のモル分率

 X_{Cu}, X_{Cu20} : Cu -Cu₂O系におけるCu、Cu₂Oのモル分率($X_{Cu} + X_{Cu20} = 1$) 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 $\mu_i = d$ (RTln 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入を考える。

$$\lambda \equiv X_{Cu} d\mu_{Cu}^{*} + X_{Cu_{2}O} d\mu_{Cu_{2}O} \qquad \cdots \cdots (4-61)$$

$$\mu_{Cu}^{*} : 擬 2 元系 Cu - Cu_{2}O における Cu の化学ポテンシャル$$

 $\mu_{Cu} < \mu_{Cu}^*$ の関係は、 $n_0 = \pi n_0 \otimes R$ でいるのです。 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 (Cu-O system) = $n_0 \mu_0 + n_{Cu} \mu_{Cu}$	(4-62)
G(Cu-Cu ₂ O system) = $n_{Cu_2O} \mu_{Cu_2O} + n_{Cu}^* \mu_{Cu}^*$	····· (4-63)

- 83 -

$$G(Cu-O \text{ system}) = G(Cu-Cu_2O \text{ system})$$
(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。

式(4-67)は n_0 、 n_{Cu} について恒等的に成り立つから、

となる。よって式(4-58)~(4-60)、(4-68)を用いる人は

$$\lambda = \frac{N_{Cu} d \mu_{Cu} + N_{0} d \mu_{0}}{1 - 2 N_{0}} \qquad \dots \qquad (4 - 70)$$

と変形され、式(4-57)より

$$\lambda \equiv X_{Cu} d\mu_{Cu}^* + X_{Cu_2O} d\mu_{Cu_2O} = O$$
 (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
の関係を満足するので、この系に対してHiskes and Tillerの方法を適用することができる。

 $Cu(1) - Cu_2O(1)の相互溶解度は、Kuxmann and Kurre⁵⁾$ $Cu(1) - Cu_2O(1)の相互溶解度は、Kuxmann and Kurre⁶により ZrO₂、MgO·Al₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、$ 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(1) 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(1) - Cu₂O(1)系平衡状態図として採用した。Elliott³²⁾は、Cu(1) - Cu₂O(1)系においては使用したルツボ材の Cu(1) - Cu₂O(1) 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 6⁴⁾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。

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

- 84 -

したCu(1)、Cu₂O(1)相中の X_{Cu}、X_{Cu₂O}を示す。Cu₂O(1)相中の X_{Cu}、X_{Cu₂O}を計算する場合、Cu₂O (1)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)

T	Cu(1)	phase	Cu ₂ 0(1)	phase
K	X _{Cu}	X _{Cu2} 0	X _{Cu}	X _{Cu2} 0
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

Table 4-9 X_{Cu} and X_{Cu_2O} in Cu(1) and Cu₂O(1) phases.

-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(1)、Cu₂O(1); n=2、 3、…、N;N \leq 7)を決定することができる。ここでCu(1)-Cu₂O(1)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(1)とCu₂O(1)の活量を示す。この表か ら分るように、各温度におけるCu(1)とCu₂O(1)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(1)とCu₂O(1)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(1)と平衡する Cu(1)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 q_{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 q_{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(1)に対するCu(1)+Cu₂O(1)中のCu₂O(1)の化学ポテンシャルを次のように決定 した。

 $(\text{RT} \ln a_{\text{Cu}_2 \text{O}}) / \text{J} \text{mol}^{-1} \pm 20 = (7130 \pm 320) - (5.64 \pm 0.20)(\text{T/K}); (1508 \sim 1583 \text{ K}) (4 - 7.2)$

- 85 -

Table 4-10 Activities of Cu(1) and $Cu_2O(1)$ obtained in this work.

		N=2			N=3				N=4				
T/K	^a ču	a	Cu	a _{C1}	¹ 2 ⁰	a	Ju	a Cı	u ₂ 0	a	Ju	aCi	1 ₂ 0
		a	ъ	a	Ъ	a	b	a	b	a	ъ	a	ъ
1508 1523 1543 1558 1573 1583	0.933 0.931 0.928 0.925 0.924 0.923	0.909 0.904 0.894 0.886 0.881 0.874	0.898 0.905 0.897 0.900 0.892 0.884	0.815 0.827 0.857 0.882 0.882 0.887 0,905	0.872 0.865 0.861 0.855 0.853 0.853	0.926 0.923 0.918 0.915 0.913 0.913	0.919 0.926 0.919 0.922 0.913 0.904	0.864 0.862 0.863 0.860 0.851 0.851	0.870 0.863 0.859 0.852 0.850 0.851	0.935 0.933 0.929 0.925 0.925 0.923 0.921	0.935 0.935 0.925 0.928 0.921 0.920	0.896 0.889 0.885 0.882 0.873 0.873	0.896 0.890 0.887 0.879 0.875 0.875
			Ň	 ≠5			N	= 6			N=	=7	
1508 1523 1543 1558 1573 1583	0.933 0.931 0.928 0.925 0.924 0.923	0.934 0.932 0.928 0.924 0.922 0.920	0.933 0.934 0.924 0.926 0.919 0.920	0.884 0.878 0.874 0.871 0.863 0.861	0.885 0.879 0.876 0.869 0.865 0.865	0.909 0.907 0.903 0.901 0.899 0.896	0.910 0.909 0.900 0.903 0.898 0.896	0.890 0.892 0.891 0.885 0.870 0.871	0.896 0.891 0.887 0.879 0.879 0.876 0.873	0.923 0.917 0.903 0.888 0.879 0.861	0.921 0.916 0.902 0.889 0.875 0.862	0.906 0.895 0.894 0.895 0.896 0.901	0.904 0.900 0.897 0.898 0.896 0.900

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

a : Cu(1) phase

b : Cu₂O(1) phase

方法(ii)は方法(j)に比べて、実験が簡単(Cu₂O(1)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*Cu₂O を評価するためには方法(ii)の方が方法(j)より精度的に優れ ていると考えられる。

(5) **Δ**ε(Cu₂O)の評価

考察(3)、(4)において求めた Cu(1) + Cu₂O(s,1)中のCu(1)とCu₂O(1)の活量を用いると、第2 章における $\Delta \epsilon$ (Cu₂O)を評価することができる。1352~1496Kにおける Δ G(Cu₂O)の測定誤差と その温度式を考慮すると、 $\Delta \epsilon$ (Cu₂O)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。

 $\Delta \varepsilon (Cu_2O) / J mol^{-1} \pm 80 = RT ln(a_{Cu})^2$

= $(10300 \pm 1200) - (7.86 \pm 0.81) (T/K); (1358 - 1483K) (4 - 73)$

また 1496~1568K における $\Delta G(Cu_2O)$ に対する $\Delta \varepsilon (Cu_2O)$ は、式(4-23)、(4-72)を用いる と得られる。しかし $\Delta \varepsilon (Cu_2O)$ 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_{Cu_2O} を用いて決定する方が、より正確に求めることができ

- 86 -

ると考えられる。よって Table 4-10 に示したN=4の場合の Cu(1)相における a_{Cu} 、 a_{Cu_2O} を用いて、 $\Delta \epsilon$ (Cu₂O)を次のように決定した。

$$\Delta \varepsilon (\mathrm{Cu}_{2}\mathrm{O})/\mathrm{J} \mathrm{mol}^{-1} \pm 30 = \mathrm{RT} \ln\{(a_{\mathrm{Cu}})^{2}/a_{\mathrm{Cu}_{2}\mathrm{O}}\}$$

= $(1090\pm740)-(0.92\pm0.48)$ (T/K); (1508-1583K) (4-74)

式(4-73)、(4-74)より $Cu_2O(s,1)$ 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。

 $\mathcal{L}_{f} G^{\circ}(Cu_{2}O, 1356 \sim 1517 \text{K}) / Jmo l^{-1} \pm 400 = -(189000 \pm 3200) + (87.38 \pm 2.22)(\text{T/K}) \quad (4 - 75)$ $\mathcal{L}_{f} G^{\circ}(Cu_{2}O, 1517 \sim 1573 \text{K}) / Jmo l^{-1} \pm 200 = -(127300 \pm 3500) + (46.98 \pm 2.33)(\text{T/K}) \quad (4 - 76)$

4.6 結 言

Ni(s)+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Cu(l)+Cu₂O(s,1)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 Cu(l)+ Cu₂O(s,1)中の Cu(l)とCu₂O(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。

$$P_{t} / Ni (s) , NiO(s) / ZrO_{2} + C_{a}O / O (in liquid Cu) / L_{a}C_{r}O_{3} \cdot P_{t}$$

$$E / mV \pm 1.1 = 67.775 \ln N_{0} + 438.6 ; (N_{0} = 0.001805 \sim 0.012715, 1573 K)$$

$$P_{t} / Ni (s), NiO(s) / ZrO_{2} + C_{a}O / Cu(l), Cu_{2}O (s, 1) / L_{a}C_{r}O_{3} \cdot P_{t}$$

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

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

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

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

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

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

- 87 -

(RT ln a_{Cu_2O})/Jmol⁻¹±20=(7130±320)-(5.64±0.20)(T/K);(1508~1583K) $\Delta_f G^{\circ}(Cu_2O, 1356~1517K)/Jmol⁻¹±400 = -(189000±3200)+(8738±2.22)(T/K)$ $\Delta_f G^{\circ}(Cu_2O, 1517~1573K)/Jmol⁻¹±200 = -(127300±3500)+(46.98±2.33)(T/K)$ Cu(l) + Cu₂O(l)中の Cu(l)および Cu₂O(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 $\mathcal{I} \beta_{on}^P$ を次のように決定した。

 $\beta_{02}^{\mathbf{Cu}(1)} = 488835 \text{ J mol}^{-1}, \ \beta_{03}^{\mathbf{Cu}(1)} = -722954 \text{ J mol}^{-1}, \ \beta_{04}^{\mathbf{Cu}(1)} = 367354 \text{ J mol}^{-1}$ $\beta_{02}^{\mathbf{Cu}_{2}\mathbf{O}(1)} = 322191 \text{ J mol}^{-1}, \ \beta_{03}^{\mathbf{Cu}_{2}\mathbf{O}(1)} = -405182 \text{ J mol}^{-1}, \ \beta_{04}^{\mathbf{Cu}_{2}\mathbf{O}(1)} = 193658 \text{ J mol}^{-1}$

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 Hightemperature 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元合金一酸素系については、Fe - Co $-O \stackrel{(1)}{\sim} \stackrel{(-)}{\sim} \stackrel{(-)}{\sim} Fe - Ni - O \stackrel{(-)}{\sim} \stackrel{(-)}{\sim} Fe - Cu - O \stackrel{(-)}{\sim} \stackrel{(-)}{\rightarrow} \stackrel{(-)}{\sim} Fe - Ni - O \stackrel{(-)}{\sim} \stackrel{(-)}{\sim} Fe - Cu - O \stackrel{(-)}{\sim} \stackrel{(-)}{\rightarrow} \stackrel{(-)}{\sim} Fe - Cu - O \stackrel{(-)}{\sim} \stackrel{(-)}{\rightarrow} \stackrel{(-)}{\rightarrow} Fe - Cu - O \stackrel{(-)}{\rightarrow} \stackrel{(-)}{\rightarrow} \stackrel{(-)}{\rightarrow} Fe - Cu - O \stackrel{(-)}{\rightarrow} \stackrel{(-)}{\rightarrow} \stackrel{(-)}{\rightarrow} \stackrel{(-)}{\rightarrow} Cu - O \stackrel{(-)}{\rightarrow} \stackrel{$

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 Janke $^{8)}$ 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 1773 Kおよび 1823 Kにおいて、酸

- 91 -

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、 $1673\sim1873$ 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により、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一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うけられる。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。

- 92 -

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。

 $P_t \cdot L_a C_r O_3 / Ni(l), NiO(s) / Z_r O_2 + C_a O / O (in liquid Ni-Cu alloys) / L_a C_r O_3 \cdot P_t$ $\dots \dots \dots + \nu (5-1)$

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。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_0}{\{P^e(O_2)/P^\circ\}^{1/2}}$$
 (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)
 P^e(O₀): 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LaCrO₃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 r_{o}° と 3 元系 Ni-Cu-Oにおける酸素原子のモル分率No [= $n_{o}/(n_{Ni} + n_{Cu} + n_{o})$] を用いて、次のように表わすことができる。

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。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln N_0 + \frac{RT}{2F} [\ln \gamma_0^\circ - \ln \{ \frac{P^e(O_2)}{P^\circ} \}^{1/2}] \qquad (5-3)$$

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 No 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 \geq 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No に変換することができる。

$$N_{O} = \frac{[\text{mass per cent O}] (X_{Ni}M_{Ni} + X_{Cu}M_{Cu})}{(100 - [\text{mass per cent O}])M_{O} + [\text{mass per cent O}](X_{Ni}M_{Ni} + X_{Cu}M_{Cu})}$$

$$\dots \dots \dots \dots \dots (5 - 4)$$

- 93 -



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

Mi :元素 i の原子量 ($M_0 = 15.9994$, $M_{Ni} = 58.70$, $M_{Cu} = 63.546$)

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

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

n; :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。

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

$$\frac{\text{RT}}{2\text{ F}} \ln \left\{ \frac{\text{Pe}(O_2)}{\text{P}^{\circ}} \right\}^{1/2} / \text{mV} = -454.5 \pm 0.6 \qquad \dots \dots (5 - 6)$$

 $E(X_{Ni})/mV = 74.669 \ln N_0 + \{74.669 \ln \gamma_0^{\circ}(X_{Ni}) + 4545\}; X_{Ni} = -\Xi \cdots (5 - 7)$

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 $\ln \gamma_0^{\circ}(X_{Ni}) \diamond X_{Ou}$ 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_0^{Cu} を式(5 – 8)に従い決定することができる。

$$\ln \gamma_0^{\circ} (X_{Ni}) - \ln \gamma_0^{\circ} (X_{Ni} = 1.0) = \varepsilon_0^{Cu} X_{Cu} ; (X_{Ni} \rightarrow 1) \cdots (5 - 8)$$

lnγ°(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 $\ln \gamma_0^{\circ}(X_{Ni} = 1.0) = -1.389 \pm 0.013; 1733 K$)

- 94 -

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。

> $1/2 O_2 (g, 101325 P_a) \to 0 (in liquid Ni-Cu alloys, N_0 = 0.01) \cdots (5-9)$ $\Delta G^{\circ}(O) = RT \ln \{ \gamma_0^{\circ}(X_{Ni}) / 100 \} \cdots (5-10)$

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1259)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 $P_t - P_t \cdot 13$ Rh 熱電対を入 れたアルミナ保護管を溶融物中へ浸漬し、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 1733Kに約 12 時間保ち、炉全体



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

- 95 -

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溶融物中へ浸漬し、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±1mV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 99.9mass 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 $X_{Ni} = 0.9 \sim 0.1 \pm con 9$ 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 No <-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見なして良 いことが分る。

酸素の活量係数の対数 $\ln \gamma_0$ の酸素濃度 No 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 $\ln N_0$] と No との関係を Fig. 5 - 4 に示す。この図

— 96 —

Table 5-1 E.m.f. of cell (5-1) and oxygen concentration in liquid Ni-Cu alloys obtained in this work.(Part I)

-E/mV	mass per cent O	-E/mV	mass per cent O	-E/mV	mass per cent O	
X _{Ni} =C	0.9	X _{Ni} =	0.8	X _{Ni} =0.7		
	0.9 0.0210 0.0327 0.0361 0.0422 0.0466 0.0570 0.0628 0.0766 0.0866 0.1008 0.1198 0.1476 0.2607 0.3397 0.3746 0.2234 0.0234 0.0234 0.0234 0.0234 0.0234 0.0234 0.0234 0.0259 0.0360 0.0451 0.0559	X Ni =(170.1 158.2 142.5 129.2 121.5 103.06 94.56 81.35 73.50 54.63 73.50 54.63 75.59 174.8 177.6 174.8 177.5 147.6 174.8 177.5 147.6 174.8 177.5 147.5	$\begin{array}{c} 0.8\\ 0.0301\\ 0.0340\\ 0.0387\\ 0.0429\\ 0.0429\\ 0.0553\\ 0.0553\\ 0.0726\\ 0.0726\\ 0.0809\\ 0.0970\\ 0.1081\\ 0.1334\\ 0.1792\\ 0.2216\\ 0.2216\\ 0.2216\\ 0.2216\\ 0.0295\\ 0.0295\\ 0.0361\\ 0.0424\\ 0.0428\\ 0.0541\\ 0.0541\\ 0.0541\\ 0.0541\\ 0.0544\\ \end{array}$	X _{Ni} =(221.9 204.5 195.6 185.1 178.8 171.2 161.6 144.2 123.6 115.0 124.6 115.0 125.6 125.0 146.6 255.0 4 X _{Ni} =(175.2 157.3 146.6 126.7 119.6	0.7 0.0158 0.0196 0.0251 0.0251 0.0305 0.0305 0.0352 0.0439 0.0534 0.0582 0.0670 0.0582 0.0670 0.0582 0.0678 0.0582 0.0670 0.0582 0.0269 0.1163 0.1163 0.1163 0.1163 0.1164 0.0269 0.0358 0.0269 0.0358 0.0269 0.0358 0.0269 0.0358 0.0269 0.02574 0.0257 0.03574 0.0259 0.03574 0.05574	
118.8 109.3 99.15 87.43 76.46 65.48 49.76 35.75 20.68 7.33 -2.71	0.0646 0.0761 0.0831 0.1247 0.1247 0.1242 0.1329 0.2541 0.3336 0.4581 0.5657	120.0 113.6 109.4 101.38 100.90 92.05 80.16 71.27 60.01 45.30 34.15 22.74 12.75 2.74 12.75 2.74 12.75 2.74 12.75 2.74 12.75 2.74 12.75 2.75 2.75 2.75 2.75 2.75 2.75 2.75	0.0625 0.0696 0.0728 0.0855 0.0845 0.0960 0.1154 0.1345 0.1557 0.2008 0.2767 0.2008 0.2767 0.3486 0.3807 0.4759 0.4759	99.26 88.65 71.30 59.31 47.78 36.03 20.81 13.65	0.0796 0.0897 0.1136 0.1363 0.1628 0.1986 0.2604 0.2804	

Table 5-1 E.m.f. of cell (5-1) and oxygen concentration in liquid Ni-Cu alloys obtained in this work.(Part II)

-E∕mV	mass per cent O	-E/mV	mass per cent O	-E/mV	mass per cent 0	
X _{N;} =0	0.3	X _{N1} =(0.2	$X_{Ni} = 0.1$		
209.9 193.9 193.9 168.7 160.0 141.6 138.5 127.6 121.7 114.8 111.5 103.88 94.82 85.16 275.92 101.88 85.16 25.45 55.45 55.45 55.45 55.45 55.45 55.45 55.45 55.45 26.88 81.1.18 2.62	0.0169 0.0209 0.0242 0.0300 0.03386 0.0439 0.04433 0.0552 0.0617 0.0636 0.0722 0.0865 0.0926 0.0926 0.0926 0.0926 0.0926 0.0926 0.0933 0.1118 0.1277 0.1489 0.12425 0.2225 0.22672 0.3439 0.3505	169.2 157.8 145.1 135.4 122.4 126.4 95.85 82.002 72.73 61.50 44.54 35.76 19.72	0.0222 0.0266 0.0310 0.0355 0.0502 0.0863 0.1049 0.1205 0.1509 0.1509 0.2347 0.3607	185.1 153.0 143.2 129.2 121.5 110.8 99.262 89.13 69.13 69.13 748.376 37.95 213.83 1.052 -29.92 -40.80	0.0145 0.0221 0.0262 0.0322 0.0402 0.0402 0.0402 0.0782 0.0782 0.0782 0.0782 0.0782 0.1254 0.1254 0.1254 0.1254 0.1254 0.1254 0.1254 0.1254 0.2392 0.3037 0.44019 0.4408 0.7006	

- 97 -



Fig.5-3 The variation of E with lnN_0 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 N₀=0.002 を越えると Henry の法 則から負に偏倚し始める。Tankins δ^{9} は、1823 Kにおいて 50 mass per cent Ni-Cu合金中の酸素は N₀=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 $\gamma_{0}^{\circ}(X_{Ni})$ の値は、Table 5-3 にまとめて示し た。 1773Kと 1823Kにおける Tankins δ^{9} の結果および 1873Kにおける Fischer and Janke

- 98 -



Fig.5-4 The variation of $\left[E - (RT/2F)\ln N_{O}\right]$ with N_{O} at 1733 K.

Table 5-2 $E = (RT/2F) \ln N_0 + (RT/2F) \left[\ln \gamma_0^0 - \ln \left\{ P^e(0_2) / P^0 \right\}^{1/2} \right]$ at 1733 K.

X _{Ni}	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5
$(\mathrm{RT}/\mathrm{2F})\left[\ln\gamma_{\mathrm{O}}^{\mathrm{o}} - \ln\left\{\mathrm{P}^{\mathrm{e}}(\mathrm{O}_{2})/\mathrm{P}^{\mathrm{o}}\right\}^{1/2}\right]/\mathrm{mV}$	344.4	338.6	. 333.9	332.8	331.6
X _{Ni}	0.4	0.3	0.2	0.1	
$(\mathbb{RT}/2F)\left[\ln\gamma_0^{O} - \ln\left\{\mathbb{P}^{e}(O_2)/\mathbb{P}^{O}\right\}^{1/2}\right]/mV$	336.6	337.3	356.2	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 *4*G°(O) の値も示した。Ni-O系の *4*G°(O) としては、 第3章の結果を採用し た。 Cu-O系の *4*G°(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 ~

- 99 -

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



Fig.5-5 The variation of $\Delta G^{0}(0)$ 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
Υ ⁰	0.229	0.212	0.199	0.196	0.193
X _{Ni}	0.4	0.3	0.2	0.1	
Υ ^ο	0.206	0.208	0.268	0.324	

-100 -

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 $AG^{\circ}(O)$ 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(1733K)はTankinsらの結果(1773K,1823K)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(1873K)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 $\varepsilon_{o}^{Cu} \varepsilon$ 調べるために、 $\left[\ln \gamma_{o}^{\circ}(X_{Ni}) - \ln \gamma_{o}^{\circ}(X_{Ni}) - \ln \gamma_{o}^{\circ}(X_{Ni})\right] \ge X_{Cu} \ge 0$ 関係を Fig. 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) 35)} が1つの式にまとめられている。



Fig.5-6 The variation of $\ln\gamma_0^{\circ}$ with $X_{\rm Cu}$ at 1733 K.

- 101 -

図に示した破線は、本研究温度(1733K)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。

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

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 $\ln\gamma_{0}^{\circ}(X_{Ni}=0)$ 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、 $0 < X_{Ni} < 0.1$ における $\ln\gamma_{0}^{\circ}(X_{Ni})$ 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。 Ni O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 1733K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 の 温度(1733K)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

-102 -
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2g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分間溶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

T/K	mass per cent 0	T/K	mass per cent O	T/K	mass per cent O	
X _{N1} = 2	1.0	$X_{\rm N;i} = 0.9$		X _{N;} =0.8		
1733	0.3060	1710	0.3195	1682	0.3016	
X _{Ni} =0	X _{Nj} =0.7		0.3701	1712	0,4808	
1733	0.5207	1770	0.5096	1765	0.5680	
X _{Ni} =0.6		1796 0.8090		1/72 0./102		
1660	1660 0.3273		0.5	X _{Ni} =0.4		
1705	0.4679	1633	0.2869	1627	0.2941	
1795	0.6748	1079	0.4203	1080	0.4827	
	0.99990	1770	0.8682	1780	1.0237	
X _{Ni} =0.3		X =	0.2	X =0 1		
1600	0.2591	"Ni	0 00777	Ni ⁻ Ni	0 700F	
1668	0.4810	1733	0.8733	1600	0.5275	
1795	1.2482			1735	1.0512	
				1787	1.4944	

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



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,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 Kayahara ら³⁶⁾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

-104 -

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 Kayaharab³⁶⁾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

X _{Ni}	A/K	В	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

Table 5-5 Solubility limits of oxygen in liquid Ni-Cu alloys in equilibrium with NiO. log(mass per cent O) = A/T + B

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 1733 Kにおいておよそ N₀ = 0.134 である。したがって純粋な液体 Cu に近づく につれて液体 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。

-105 -



Fig.5-8 Solubility limits of oxygen in liquid Ni-Cu alloys in equilibrium with NiO at 1733, 1673, and 1573 K. O, \oplus , \oplus : this work (1733, 1673, 1573 K); \triangle : Kulkarni (1673 K); \square : 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(1)-Cu2O(s,1)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-O3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。

 $P_t \cdot LaCrO_3 /Ni(1), NiO(s) / ZrO_2 + CaO / Ni - Cu(liquid alloys), NiO(s) / LaCrO_3 \cdot P_t$ $\dots + t \nu (5-2)$

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-O3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 ε_0^0 (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。

$$\epsilon_{0}^{0}(X_{Ni}) = \frac{E^{*}(X_{Ni}) - (RT/2F)\ln N_{0}^{*}(X_{Ni}) - (RT/2F)[\ln \gamma_{0}^{\circ}(X_{Ni}) - \ln \{P^{e}(Q_{2})/P^{\circ}\}^{1/2}]}{(RT/2F)N_{0}^{\circ}(X_{Ni})}$$

 $\dots \dots \dots \dots (5-13)$

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

 $N_0(X_{N_i})$:合金組成 X_{N_i} 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。

 $n_{Ad} \ln f_{A} + n_{B} d \ln f_{B} + n_{o} d \ln f_{o} = 0$ (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、

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

$$X_0 = n_0 / (n_A + n_B)$$
(5-17)

式(5-14)は次のように書ける。

$$X_A d \ln f_A + (1 - X_A) d \ln f_B + X_0 d \ln f_0 = 0$$
(5-18)

式(5-18)の各項について dX_0 および dX_A に対する微分商をそれぞれ考えると、

$$X_{A}\left(\frac{\partial \ln f_{A}}{\partial X_{O}}\right) + (1 - X_{A}) \left(\frac{\partial \ln f_{B}}{\partial X_{O}}\right) + X_{O}\left(\frac{\partial \ln f_{O}}{\partial X_{O}}\right) = 0 \qquad \cdots (5 - 19)$$

-107 -

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。

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。

$$\left(\frac{\partial \ln f_{0}}{\partial X_{A}}\right) = \left(\frac{\partial \ln (f_{A} \neq f_{B})}{\partial X_{0}}\right) \qquad (5-23)$$

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。

$$\left(\frac{\partial \ln f_{0}}{\partial X_{A}}\right)_{X_{A}=C} = \left(\frac{\partial \ln f_{0}}{\partial X_{A}}\right)_{X_{A}=C} + \left(\frac{\partial^{2} \ln f_{0}}{\partial X_{A} \partial X_{0}}\right)_{X_{A}=C} X_{0}$$

$$= \left(\frac{\partial \ln f_{0}^{\circ}}{\partial X_{A}}\right)_{X_{A}=C} + \left(\frac{\partial \alpha_{0}^{\circ}}{\partial X_{A}}\right)_{X_{A}=C} X_{0} \qquad (5-24)$$

式(5-23)は式(5-25)のような積分形に書けるので、

$$d \{ \ln (f_A / f_B) \} = \left(\frac{\partial \ln f_0}{\partial X_A} \right) dX_0 \qquad \dots \qquad (5-25)$$

$$-108 -$$

式(5-25)に式(5-24)を代入し、Fig.5-1の 線分 $\alpha \beta$ に沿って X₀=0 から X₀=X₀^{*} (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、

$$\ln\left(\frac{f_{A}}{f_{B}}\right)_{\substack{X_{A}=C\\X_{O}=X_{O}^{*}}} = \ln\left(\frac{f_{A}}{f_{B}}\right)_{\substack{X_{A}=C\\X_{O}=0}} + \left(\frac{\partial \ln f_{O}^{*}}{\partial X_{A}}\right)_{\substack{X_{A}=C}} X_{O}^{*} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \alpha_{O}^{0}}{\partial X_{A}}\right)_{\substack{X_{A}=C}} X_{O}^{*2}$$

$$\dots \dots \dots \dots (5-26)$$

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。

$$\ln\left(\frac{a_{A}^{*}}{a_{B}^{*}}\right)_{X_{A}=C} = \ln\left(\frac{X_{A}}{1-X_{A}}\right)_{X_{A}=C} + \ln\left(\frac{f_{A}}{f_{B}}\right)_{X_{A}=C} + \left(\frac{\partial \ln f_{o}^{\circ}}{\partial X_{A}}\right)_{X_{A}=C} X_{o}^{*} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \alpha_{o}^{o}}{\partial X_{A}}\right)_{X_{A}=C} X_{o}^{*2}$$

$$X_{o}=0$$

 $\dots (5-27)$

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。

$$E^{*} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{0}^{*}}{a_{0}^{*}} \qquad \dots \dots (5-28)$$

 a_0^* : NiOと平衡する液体 Ni-Cu 合金中の酸素の活量

 a_0^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。

(j)左極において

Ni (1) +
$$1/2 O_2$$
 (g) = Ni O (s) (5-29)

K (5-29) =
$$\frac{a_{Ni0}}{a_{Ni}^{e} a_{0}^{e}}$$
 (5-30)

(前)右極において

Ni (l, in Ni-Cu alloys) +
$$1/2 O_2(g) = NiO(s)$$
 (5-31)

$$K(5-31) = \frac{a_{NiO}^*}{a_{Ni}^* a_{o}^*} \qquad \dots \dots (5-32)$$

-109 -

ここで K(5-29)=K(5-31)であり、また NiO(s)とCu₂O(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($a_{NiO}^* = a_{NiO}^e$)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。

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

Ni=A、Cu=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。

$$d \ln a_{A}^{*} + d \ln a_{0}^{*} = d \ln a_{AO}^{*} \quad (= d \ln a_{AO}^{*})$$

$$= 0 \qquad \dots \dots \dots \dots (5-34)$$

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、

となる。式(5-34)を式(5-35)に代入して $\ln a_0^*$ 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。

A-B-O系の酸素の飽和溶解度曲線に沿って<math>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。

$$\int_{X_{A}=1.0}^{X_{A}=C} d \ln a_{A}^{*} = \ln \frac{a_{A}^{*}}{a_{A}^{e}}$$
$$= \frac{-2FE^{*}}{RT} [:: \neq (5-33)] \qquad \dots (5-37)$$

したがって、(1-X_A)/(1-X_o)をln(a_A^*/a_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 $\ln f_0^\circ$ 、 α_0° は、モル分率を用いた場合の $\ln \gamma_0^\circ$ 、 ε_0° に次のようにして変換できる。

(j) $X_A = C \kappa おける \ln f_0^{\circ} \ge \ln r_0^{\circ}$ 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。

$$\mu_{0} = \mu_{0}^{\circ} (X_{0}) + RT \ln (f_{0} X_{0}) \qquad \dots \dots (5-38)$$

$$= \mu_0^{*} (N_0) + RT \ln (\gamma_0 N_0) \qquad \dots (5-39)$$

ここで $\mu_{0}^{\circ}(X_{0}), \mu_{0}^{\circ}(N_{0})$ 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、 $\mu_{0}^{\circ}(X_{0}) = \mu_{0}^{\circ}(N_{0})$ となる。したがって

$$\ln f_{0} = \ln \gamma_{0} + \ln (N_{0} / X_{0}) \qquad \dots \qquad (5-40)$$

となる。また N_0 と X_0 の間には次の関係が成立するので、

$$N_0 = X_0 / (1 + X_0)$$
(5-41)

式(5-40)の両辺の $X_0 \rightarrow 0$ ($N_0 \rightarrow 0$)における極限値を考えると、

$$\ln f_0^\circ = \ln \gamma_0^\circ \qquad \dots \dots \dots (5-42)$$

となる。

(ii) $X_A = C における \alpha_0^0 < \varepsilon_0^0$ 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。

$$d\mu_0 = RT \ d\ln (f_0 X_0)$$
$$= RT \ d\ln (\gamma_0 N_0) \qquad \dots \dots (5-43)$$

- 111 -

したがって、式(5-44)が得られる。

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、

$$\left(\frac{\partial \ln r_{o}}{\partial N_{o}}\right)_{X_{A}=C} = \left(\frac{\partial \ln f_{o}}{\partial X_{o}}\right)_{X_{A}=C} \left(\frac{\partial X_{o}}{\partial N_{o}}\right)_{X_{A}=C} + \left(\frac{\partial \ln (X_{o}/N_{o})}{\partial N_{o}}\right)_{X_{A}=C} + \left($$

となる。ここで式(5−45)の各項の $X_0 \rightarrow 0$ ($N_0 \rightarrow 0$)における極限値を考えると、次の関係式を導くことができる。

式(5-46)より α_0^0 の合金組成依存性は、 ε_0^0 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 γ_0^0 、 ε_0^0 およびNi-Cu系の各成分の活量係数 γ_{Ni} 、 γ_{Cu} を用い て、次のように書き直すことができる。

$$\ln \left(\frac{a_{Ni}^{*}}{a_{Cu}^{*}}\right)_{X_{Ni}=C} = \ln \left(\frac{X_{Ni}}{1-X_{Ni}}\right)_{X_{Ni}=C} + \ln \left(\frac{\gamma_{Ni}}{\gamma_{Cu}}\right)_{X_{Ni}=C} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_{o}^{\circ}}{\partial X_{Ni}}\right)_{X_{Ni}=C} X_{o}^{*} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varepsilon_{o}^{o}}{\partial X_{Ni}}\right)_{X_{Ni}=C} X_{o}^{*} + \frac{1}{2} \left$$

$$tr t U = \frac{[\text{mass per cent O}](M_{Ni} X_{Ni} + M_{Cu} X_{Cu})}{(100 - [\text{mass per cent O}])M_0} \qquad \dots \dots (5-48)$$

式(5-47)において ε_0^0 はまだ未知であるが、もし $|(\partial \ln \gamma_0^\circ / \partial X_{Ni})_{X_{Ni}=C}| \approx |\frac{1}{2} (\partial \varepsilon_0^\circ / \partial X_{Ni})_{X_{Ni}=C}| \approx |\pi_0^0 / \partial X_{Ni}|_{X_{Ni}=C} |\pi_0^0| \approx |\pi_0^0 / \partial X_{Ni}|_{X_{Ni}=C}$ の値を用いて再度 ε_0^0 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

- 112 -



Fig.5-9 The relation between $(1-X_{Ni})/(1-X_0^*)$ 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^{o} の合金組成依存性を Fig. 5-11に示す。この図より、式

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

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

- 113 -



Fig.5-10 The relation between E and $\ln N_0$ at 1733 K. $\diamond, \diamond: X_{N_1} = 0.1; \circ, \diamond: X_{N_1} = 0.9; \Delta, A: X_{N_1} = 0.5.$

(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_0^o が有 する誤差および ε_0^o の合金組成依存性を決定するために、Ni-O系の ε_0^o として第3章において求め た 値(☆)と第3章における $\ln \gamma_0^o$ (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_0^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_0^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_0^o を求め るためにはE^{*}、No^{*}、 $\ln \gamma_0^\circ$ が必要であるが、 ε_0^o に及ぼすNo^{*}の影響は、No^{*}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_0^o はE^{*}と $\ln \gamma_0^\circ$ に敏感であり、これらE^{*}と $\ln \gamma_0^\circ$

- 114 -



Fig.5-11 The variation of ξ_0^0 with X_{Cu} at 1733 K. O, Δ : this work; \Box : Reimann; Δ : 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±1.0 ~± 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、ほぼ間違いないものと思われ る。

Fig. 5-12に ln7 $_{0}^{\circ}$ 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ln7 $_{0}^{\circ}$ 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 ln7 $_{0}^{\circ}$ 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 ln7 $_{0}^{\circ}$ 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。

- 115 -



Fig.5-12 The variation of $\ln \gamma_0^0$ with X_{Cu} at 1733 K. O, Δ : this work; \Box : 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。

 $P_t \cdot LaCrO_3 / Ni(l), NiO(s) / ZrO_2 + CaO / O(in liquid Ni-Cu alloys) / LaCrO_3 \cdot P_t$

 $\begin{pmatrix} \mathbf{X_{Ni}} & 0.9 & 0.8 & 0.7 & 0.6 & 0.5 & 0.4 & 0.3 & 0.2 & 0.1 \\ \boldsymbol{\gamma_{o}^{\circ}(\mathbf{X_{Ni}})} & 0.229 & 0.212 & 0.199 & 0.196 & 0.193 & 0.20 & 0.208 & 0.268 & 0.324 \end{pmatrix}$

 $\ln \gamma_{0}^{\circ}$ (X_{Ni}) - $\ln \gamma_{0}^{\circ}$ (X_{Ni} = 1.0) = -0.792 X_{Cu} ; (X_{Cu} = 0 ~ 0.3, 1733 K)

X _{Ni}	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
$\left(-\varepsilon_{0}^{o}(X_{N_{i}})\right)$	18.0	17.2	15.1	11.8	10.9	9.7	9.7	8.9	6.9	-1.9 J

- 117 -

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

X _{Ni}	-A/K	В	T∕K
0.9	10050	5.382	$1710 \sim 1796$
0.8	10110	5.496	$1682 \sim 1792$
0.7	10110	5.550	1733
0.6	10050	5.567	$1660 \sim 1795$
0.5	10360	5.801	$1633 \sim 1770$
0.4	10160	5. 722	$1627 \sim 1780$
0.3	, 9930	5.620	$1600 \sim 1795$
0.2	10110	5.775	1733
0.1	10140	5.859	$1600 \sim 1787$

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) $\ln \gamma_{0}^{\circ} \ge \varepsilon_{0}^{0}$ 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.
- 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.

- 119 -

- 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-NiX $_2O_4$ (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=A1,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

- 121 -

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 Rezukhina³⁾、Katayamaら⁴⁾はNi(s) + NiAl₂O₄(s) + Al₂O₃(s) 系あるいはNi(s) + NiGa₂O₄(s) + Ga₂O₃(s)系の酸素ポテンシャルを測定することにより、NiAl₂O₄(s)あるいはNiGa₂O₄(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Ni(s) + NiO(s) + NiAl₂O₄(s)、 Ni(s) + NiO(s) + NiGa₂O₄(s) 系の酸素ポテンシャルに関しては、まだ測定例がない。

NiO-Al₂O₃ 系の状態図は Wartenberg and Reusch ⁵⁾、 Iida ⁶⁾、 Phillips β ⁷⁾、 Le jus ⁸⁾ および Colin⁹⁾ によって調べられている。また NiO-Ga₂O₃ 系の状態図については、Laqua and Reuter ¹⁰⁾によって、NiO と β -Ga₂O₃ 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 (NiGa₂O₄)についてのみ報告されているにすぎず、NiO中へのAl₂O₃ および Ga₂O₃ 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、Ni(s,1)+NiO(s)+NiAl₂O₄(s)系およびNi(s,1)+NiO(s)+NiGa₂O₄(s)系 の酸素ポテンシャル、さらにNiO(s)+NiAl₂O₄(s)およびNiO(s)+NiGa₂O₄(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、NiO(s)+NiX₂O₄(s)[X=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、NiO-Al₂O₃系およびNiO-Ga₂O₃系のNiO側固溶度曲線 にそったNiOの活量を求め、NiO 中へのAl₂O₃およびGa₂O₃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。

 $P_t \cdot LaCrO_3 / Ni(s, 1), NiO(s), NiX_2O_4(s) / ZrO_2 + CaO / Air / P_t; (X=A1, Ga)$ $t \cdot \nu \quad (6-1)$

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。

 $P^{e}(O_{2})$: Ni(s,1)+NiO(s)+NiX₂O₄(s)[X=A1,Ga]が示す平衡酸素分圧 $P^{a}(O_{2})$: 空気中の酸素分圧(0.2095×101325 Pa)

- 122 -

したがって Ni (s,1) + NiO(s) + Ni X₂O₄ (s)系の酸素 ポテンシャル $\Delta \mu$ (O₂) は、次のように表わされる。

$$\Delta \mu(O_2) = RT \ln \{ P^e(O_2) / P^o \}$$

= RT \ln \{ P^a(O_2) / P^o \} - 4 FE (6 - 2)

ただし、 $\Delta \mu$ (O₂)の標準状態は標準圧力 P°(=101325 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

6.3.1 Ni(s,1)+NiQs)+NiX,Q₄(s)(X=A1, 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, NiX₂O₄ 粉末約1 g を安定化ジルコニア管(0.89 ZrO₂ + 0.11 CaO, 外径 8 mm, 内径 5 mm、長さ 300 mm)の底に充塡した。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 cm³min⁻¹とした。

- 123 -

6.3.2 NiO(s)+NiX₂O₄(s) 〔X=A1,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。NiO(s)+NiX₂O₄(s) [X=A1, 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1473K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NiO(9g)+NiX₂O₄(4g)粉末を第2番目の NiO層の上に約1.5 mmの厚さに塗り、400Kにおいて乾燥した。そしてこのアルミナルツボ に約140gのNiを入れ、その上に約2gのNiO+NiX₂O₄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NiO+NiX₂O₄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 Ni(s,1)+NiO(s)+NiX₂O₄(s)〔X=A1,Ga〕系の酸素ポテンシャル

(1) X = Al の場合



X = 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

- 124 -

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



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

~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 = A1 の場合のセル(6-1)は、1558K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(1711K)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1558K以下では無視できるくらい小さく、1711K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。1558~1711K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1700K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。

 $E / mV \pm 0.9 = (1211.4 \pm 5.7) - (0.4705 \pm 0.0019) (T/K); (1285 \sim 1558 K) \cdots (6 - 3)$ $E / mV \pm 1.1 = (1183.6 \pm 12.4) - (0.4531 \pm 0.0070) (T/K); (1726 \sim 1835 K) \cdots (6 - 4)$

- 125 -

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、Ni(s,1)+NiO(s)+NiAl₂O₄(s) 系の酸素ポテンシャルを次のように決定した。

 $\Delta \mu [O_2, Ni(s) + NiO(s) + NiAl_2O(s)] / Jmol^{-1} \pm 300 = -(467500 \pm 2200) + (168.6 \pm 0.7) (T/K);$ $(1285 \sim 1558 \text{ K}) \qquad \cdots \qquad (6-5)$

 $\Delta \mu [O_2, Ni(1)+NiO(s)+NiAl_2O(s)] / Jmol^{-1} \pm 400 = -(456800 \pm 4900) + (1619 \pm 2.7) (T/K);$ $(1726 \sim 1835 K) \qquad (166 - 6)$

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 Ni(s)+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Ga₂O₃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=A1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/mV±0.6 = (1215.8±1.9)-(0.4741±0.0014)(T/K);(1271~1528K)(6-7)
E/mV±1.3 = (1192.6±14.2)-(0.4580±0.0080)(T/K);(1717~1853K)(6-8)
X = A1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、Ni(s,1)+NiO(s)+NiGa₂O₄(s)系の酸素ポテンジャルとして式(6-9)、(6-10)を得た。

 $\Delta \mu [O_2, Ni(s) + NiO(s) + NiGa_2O_4(s)] / J \text{ mol}^{-1} \pm 200 = -(469200 \pm 700) + (170.0 \pm 0.5)(T/K);$ $(1271 \sim 1528 \text{ K}) \qquad \cdots \qquad (6 - 9)$

 $\Delta \mu [O_2, Ni(l) + NiO(s) + NiGa_2O_4(s)] / J \text{ mol}^{-1} \pm 500 = -(460300 \pm 5500) + (1638 \pm 3.1) (T/K);$ $(1717 \sim 1853 \text{ K}) \qquad \cdots \cdots (6-10)$

-126 -



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



Fig.6-5 The variation of E with T of cell (6-1) for X = Ga and Ni(1).

-127 -

式(6-9)は式(6-5)と同じく第2章で求めた Ni(s)+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 NiO(s)+NiAl₂O₄(s)と平衡する液体 Ni中の 酸素の活量は、NiO(s)+NiGa₂O₄(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 NiO(s)+ NiX₂O₄(s) 〔X=A1, 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

Ni(l)+Ni()(s)+NiAl ₂ 0 ₄ (s)	Ni(1)+NiO(s)+NiGa ₂ O ₄ (s)		
$\frac{T}{K}$	mass per cent O	$\frac{T}{K}$	mass per cent O	
1720 1727 1740 1754 1785 1806 1830 1850	0.2682 0.2742 0.3091 0.3435 0.4454 0.5173 0.6199 0.7074	1725 1742 1758 1779 1801 1820 1845	0.2684 0.3045 0.3571 0.4059 0.4948 0.5544 0.6657	

Table 6-1 Solubility of oxygen in liquid Ni in equilibrium with NiO(s)+NiX₂O₄(s) [X=A1,Ga].

れぞれ次の式を得た。

(j) X = A1 の場合

$$\ln N_0 \pm 0.012 = \frac{-(24070 \pm 300)}{(T \times K)} + (9.346 \pm 0.167); (1720 \sim 1850 K) \qquad \dots \dots (6-11)$$

log (mass per cent O) $\pm 0.005 = \frac{-(10570 \pm 130)}{(T \times K)} + (5.567 \pm 0.073); (1720 \sim 1850 K)$

 $\cdots (6-12)$

(ii) X = Ga の場合

$$\ln \text{No} \pm 0.016 = \frac{-(23870 \pm 470)}{(\text{T}/\text{K})} + (9.215 \pm 0.262); (1725 \sim 1845 \text{K}) \qquad \dots (6-13)$$

log (mass per cent O) $\pm 0.007 = \frac{-(10490 \pm 200)}{(T \times K)} + (5510 \pm 0.114); (1725 - 1845K) \cdots (6 - 14)$

- 128 -

Fig. 6 - 6 に NiO を含んだ各種酸化物 (NiO, NiO+NiAl₂O₄、NiO+NiGa₂O₄) と平衡す る液体 Ni 中の酸素の溶解度 log (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 Al₂O₃ 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 Al₂O₃ と反応して NiAl₂O₄を形成するため、Al₂O₃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のように結論することはできないであろ う。なぜならば、(1) Al₂O₃ 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) Al₂O₃ 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 NiO(s) + NiAl₂O₄ (s)と平衡する液体 Ni 中の酸素の溶解度ばかりで

-129 -

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 NiO(s)+NiGa₂O₄(s)、NiO(s)+NiAl₂O₄(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、Ni(l)+NiO(s)+NiX₂O₄(s) [X=A1,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 NiO(s)+NiGa₂O₄(s)、NiO(s)+NiAl₂O₄(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。NiO(s)+NiAl₂O₄(s)あるいは NiO(s)+NiGa₂O₄(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) NiO(s)+NiX₂O₄(s) [X = Al,Ga]と平衡する液体 Ni中の酸素の熱力学的挙動

 $A1_2O_3$ 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 200K以上高いので、Ni(1)+NiO(s)+NiX₂O₄(s) [X = A1,Ga]系が示す酸 素分圧においては、液体 Ni中の A1 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、NiO(s)+NiA1₂O₄(s)と共存する液体 Ni中の A1 濃度は 1726Kおよび 1873Kにおいてそれぞれ 28×10⁻⁸、 1.5×10^{-7} mass per cetである。したかって液体Ni中 の酸素の活量に及ぼす A1の影響は無視できる。よって NiO(s)+NiX₂O₄(s) [X = A1,Ga]と平衡する液 体 Ni中の酸素の溶解度 N^{*}0 における酸素の活量 a^*_0 は、Ni-O系の N^{*}0 における酸素の活量 a^6 と等しい ($a^*_0 = a^6$)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

-130 -

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NiO(s)+NiX₂O₄(s)[X=A1,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Ni(l)+NiO(s)+NiAl₂O₄(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Al₂O₃ルツポを用い 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) NiO-Al₂O₃ 系および NiO-Ga₂O₃ 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。

 $\begin{array}{c} \mathrm{Pt} \cdot \mathrm{LaCrO}_{3} / \mathrm{Ni}(s, 1), \mathrm{NiO}(s), \mathrm{Ni}X_{2}\mathrm{O}_{4}(s) / \mathrm{ZrO}_{2} + \mathrm{CaO} / \mathrm{Ni}(s, 1), \mathrm{NiO}(s) / \mathrm{LaCrO}_{3} \cdot \mathrm{Pt}; \\ (X = A1, Ga) \quad \cdots \quad t \end{pmatrix} (6 - 2) \end{array}$



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

- 131 --

セル(6-2)の起電力E*は、次のように表わすことができる。

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

$$E^{*} : セル (6-1) とセル (2-2) の起電力差$$

$$P^{*}(O_{2}) : Ni(s,1) + NiO(s) が示す平衡酸素分E$$

$$P^{e}(O_{2}) : Ni(s,1) + NiO(s) + NiX_{2}O_{4}(s) [X = A1, Ga] が示す平衡酸素分E$$

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。 (j) 右極において

Ni (s,1) +
$$1/2$$
 O₂ (g) = NiO(s) (6-17)

(前) 左極において

 $Ni(s,1) + 1/2 O_2(g) = NiO (s, in NiO - X_2O_3 system) \cdots (6-18)$

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。

$$K(6-17) = \frac{a_{Ni0}^{*}}{a_{Ni}^{*} \{P^{*}(O_{2})/P^{\circ}\}^{1/2}} \qquad \dots \dots (6-19)$$

$$K(6-18) = \frac{a_{Ni0}}{a_{Ni} \{ P^{e}(O_{2})/P^{\circ} \}^{1/2}} \qquad \dots \dots (6-20)$$

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

 a_{Ni} , a_{Ni0} : 3元系 Ni-NiO-NiX₂O₄ (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_{Ni0}^* =1と見なせるので、

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。

$$\ln a_{\rm NiO}^* = \frac{-2 \,{\rm FE}^*}{{\rm RT}} + \ln \frac{a_{\rm Ni}}{a_{\rm Ni}^*} \qquad \cdots \cdots \cdots (6-22)$$

Ni が固体の場合は、 $\ln(a_{Ni}/a_{Ni}^{*}) \approx 0$ となる。 $NiO(s) + NiAl_2O_4(s)$ あるいは $NiO(s) + NiGa_2O_4(s)$ 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 $\ln(a_{Ni}/a_{Ni}^{*})$ を表わすことができる。

$$\ln \frac{a_{\text{Ni}}}{a_{\text{Ni}}^*} = (1 + \varepsilon_0^\circ) \ln \left(\frac{1 - \text{No}}{1 - \text{No}}\right) + \varepsilon_0^\circ (\text{No} - \text{No}^*) \qquad \cdots (6 - 23)$$

No : NiO(s)+NiX₂O₄ (s)[X=A1,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)〕

- No*:液体Ni中の酸素の飽和溶解度 [式(3-7)]
- ε₀^o: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_{Ni0} 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。

Ni が固体の場合

$$\ln a_{\rm NiO} = \frac{-2\,{\rm FE}^*}{{\rm BT}}$$

(ii) Ni が液体の場合

$$\ln a_{\rm NiO} = \frac{-2\rm{FE}^{*}}{\rm{RT}} + (1 + \varepsilon_{\rm o}^{\rm o}) \ln \left(\frac{1 - N_{\rm o}}{1 - N_{\rm o}^{*}}\right) + \varepsilon_{\rm o}^{\rm o} (N_{\rm o} - N_{\rm o}^{*}) \quad \dots \dots (6 - 25)$$

 $\dots (6-24)$

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、 $AO \ge B_2O_3$ の活量を考えるよりも $AO \ge BO_{1.5}$ の活量を考えた方が、それぞれ Baoult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

- 133 -



Fig.6-8 The activity of NiO along the solvus in NiO rich side in the system $\rm NiO-Al_2O_3$.



Fig.6-9 The activity of NiO along the solvus in NiO rich side in the system NiO-Ga $_2\mathrm{O}_3.$

- 134 -

がってNiO-AlO_{1.5}系、NiO-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 Ni (s,1) + Ni O(s) + Ni X₂O₄ (s) [X = Al, Ga] 系の酸素ポテン シャルを測定し、さらに NiO(s) + Ni X₂O₄ (s) [X = Al, 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。

 $Pt \cdot LaCrO_3 / Ni(s, 1), NiO(s), NiX_2O_4(s) / ZrO_2 + CaO / Air / Pt ; (X=Al, Ga)$

(j) X = A1 の場合

 $E/mV \pm 0.9 = (1211.4 \pm 5.7) - (0.4705 \pm 0.0019)(T/K); (1285 \sim 1558 K)$

 $E/mV \pm 1.1 = (1183.6 \pm 12.4) - (0.4531 \pm 0.0070) (T/K) ; (1726 \sim 1835 K)$

 $\Delta \mu [O_2, Ni(s) + NiO(s) + NiAl_2O_4(s)] / J mol^{-1} \pm 300 = -(467500 \pm 2200) + (168.6 \pm 0.7) (T/K)$; (1285~1558 K)

 $\Delta \mu[O_2, Ni(l) + NiO(s) + NiAl_2O_4(s)] / J mol^{-1} \pm 400 = -(456800 \pm 4900) + (161.9 \pm 2.7) (T/K)$; (1726~1835K)

$$\ln N_0 \pm 0.012 = \frac{-(24070 \pm 300)}{(T \swarrow K)} + (9.346 \pm 0.167) ; (1720 \sim 1850 K)$$

log (mass per cent O) $\pm 0.005 = \frac{-(10570 \pm 130)}{(T/K)} + (5.567 \pm 0.073)$; (1720~1850K)

(ji) X = Ga の場合

 $E/mV \pm 0.6 = (1215.8 \pm 1.9) - (0.4741 \pm 0.0014) (T/K) ; (1271 \sim 1528 K)$

$$E/mV \pm 1.3 = (1192.6 \pm 14.2) - (0.4580 \pm 0.0080) (T/K) ; (1717 \sim 1853 K)$$

 $\Delta \mu [O_2, Ni(s) + NiO(s) + NiGa_2O_4(s)] / J \text{ mol}^{-1} \pm 200 = -(469200 \pm 700) + (170.0 \pm 0.5) \text{ (T/K)};$ $(1271 \sim 1528 \text{ K})$

 $\Delta \mu[O_2, Ni(l) + NiO(s) + NiGa_2O_4(s)] / J \text{ mol}^{-1} \pm 500 = -(460300 \pm 5500) + (163.8 \pm 3.1) (T/K);$ (1717~1853 K)

$$\ln N_0 \pm 0.016 = \frac{-(23870 \pm 470)}{(T / K)} + (9.215 \pm 0.262) ; (1725 \sim 1845 K)$$

- 135 -

log (mass per cent O) $\pm 0.007 = \frac{-(10490\pm200)}{(T/K)} + (5.510\pm0.114)$; (1725~1845K)

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).

- 136 -

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,1)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,1) + NiO(s) + NiX₂O₄(s) [X=A1, 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,1)+NiO(s)、Cu (s,1)+Cu₂O(s,1)系の酸素ポテンシャルを測定し NiO(s)および Cu₂O (s,1)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。

(1) Ni(s,1) +
$$\frac{1}{2}$$
 O₂(θ) = NiO(s)

 $\begin{aligned} & \mu (O_2, \operatorname{Ni}(s) + \operatorname{NiO}(s)) / J \mod^{-1} \pm 200 = -(464800 \pm 500) + (167.1 \pm 0.3) (T/K); (1191 \sim 1699K) \\ & \Delta \mu (O_2, \operatorname{Ni}(1) + \operatorname{NiO}(s)) / J \mod^{-1} \pm 200 = -(501000 \pm 3800) + (187.9 \pm 2.2) (T/K); (1722 \sim 1823K) \\ & \Delta_f G^{\circ}(\operatorname{NiO}, 1173 \sim 1726 \text{K}) / J \mod^{-1} \pm 100 = -(232400 \pm 300) + (83.56 \pm 0.18) (T/K) \\ & \Delta_f G^{\circ}(\operatorname{NiO}, 1726 \sim 1823 \text{K}) / J \mod^{-1} \pm 100 = -(247700 \pm 2100) + (92.25 \pm 1.18) (T/K) \end{aligned}$

(2) 2 Cu (s,1) +
$$\frac{1}{2}O_2(g) = Cu_2O(s,1)$$

た。

 $\log (\text{mass per cent } 0) \pm 0.009 = \frac{-(11030\pm220)}{(T/K)} + (5.847\pm0.123) ; (1722\sim1859)$ $\Delta G^{\circ}(0)/J \text{ mol}^{-1} \pm 240 = -(70940\pm6100) - (8.90\pm3.43) (T/K) ; (1733\sim1833)$ $\varepsilon_{0}^{\circ} \pm 1.0 = \frac{-(158900\pm46700)}{(T/K)} + (75.8\pm26.2) ; (1733\sim1833)$

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、 1573K における液体 Cu 中の酸素の活量測定および Cu(1)+Cu₂O(s,1)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(1)-Cu₂O(s,1) 平衡における Cu(1) と Cu₂O(1)の化学ポテンシャルを次のように 決定した。

 $\Delta G^{\circ}(O) / J = -(82400 \pm 2900) + (4.00 \pm 1.98) (T/K); (1373 \sim 1573K)$ $\varepsilon_{o}^{o} \pm 0.8 = \frac{-(3440 \pm 6330)}{(T/K)} - (4.5 \pm 4.4); (1373 \sim 1573K)$

 $(\text{RT } \ln^{a}_{\text{Cu}})/\text{J mol}^{-1} \pm 10 = -(73686 \pm 5961) + (454.85 \pm 34.69) (\text{T/K}) - (55.554 \pm 4,200) (\text{T/K}) \ln (\text{T/K}) ; (1358 \sim 1483 \text{ K})$

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

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

第5章では、液体 Ni -Cu合金中の酸素の活量を1733K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 γ_0° と 1 次の自己相互作用係数 ε_0^{0} を 1733Kにおいて次のように評価した。

1.0 0.9 0.8 0.7 0.6 0.5 0.4 0.3 0.20.1 XNi γ_{0}° 0.249 0.229 0.212 0.199 0.196 0.193 0.206 0.268 0.324 0.208 $-\varepsilon_{0}^{0}$ 18.0 17.2 15.1 11.8 10.9 9.7 9.7 8.9 6.9 -1.9ln γ_{0}° と ε_{0}^{0} 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,1)+NiQ(s)+NiX₂O₄(s) [X=A1,Ga]系の酸素ポテンシャルおよび NiO(s)+NiX₂O₄(s) [X=A1,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。

- 138 -
(1) X = A1 の場合

 $\Delta \mu(O_2, N_i(s) + N_iO(s) + N_iA_{1_2}O_4(s)) / J_{mol}^{-1} \pm 300 = -(467500 \pm 2200) + (168.6 \pm 0.7) (T/K);$ (1285~1558K)

 $\mu (O_2, Ni(1) + NiO(s) + NiAl_2O_4(s)) / J mol^{-1} \pm 400 = -(456800 \pm 4900) + (161.9 \pm 2.7) (T/K);$ (1726~1835K)

log (mass per cent 0) $\pm 0.005 = \frac{-(10570 \pm 130)}{(T/K)} + (5.567 \pm 0.073)$; (1720~1850 K)

 $\Delta \mu (O_2, Ni(s) + NiO(s) + NiGa_2O_4(s)) / J mol^{-1} \pm 200 = -(469200 \pm 700) + (170.0 \pm 0.5) (T/K);$ (1271~1528K)

 $\Delta \mu (O_2, Ni(1) + NiO(s) + NiGa_2O_4(s)) / J mol^{-1} \pm 500 = -(460300 \pm 5500) + (163.8 \pm 3.1)(T/K);$ (1717~1853 K)

log (mass per cent 0) ± 0.007 = -(10490±200) (T/K) + (5.510±0.114); (1725~1845K) これらの結果より、Ni(s)+NiQ(s) + NiA1₂O₄(s)系 および Ni(s)+NiO(s)+NiGa₂O₄(s)系の酸素ポ テンジャルはそれぞれ 125~1558K, 1271~1528Kにおいて Ni(s)+NiO(s)系の酸素ポテンジャル と同じであること、そして NiO(s)+NiX₂O₄(s) (X=A1, 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, Cu₂O 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 巌, 幸塚善作 日本金属学会誌: 41 (1977), 803.

 Measurements of Standard molar Gibbs energies of formation of NiO, Cu₂O, 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 巌,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,1) Equilibrated with both NiO(s) and NiX₂O₄(s)(X=A1,Ga)

N. Kemori, I. Katayama, Z. Kozuka

Trans. JIM: (1979), 11月投稿

-140 -

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。

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わった大阪大学教授 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わった大阪大学教授 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わった大阪大学講師 工学博士・片山 巌先生に心 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。