起電力法による NiW_2B_2 の標準生成ギブス 自由エネルギーと Ni-W 2 成分系の活量の測定*

香 山 滉一郎**, 橋 本 雍 彦**
鈴 木 建 次**, 松 尾 英 樹***

Koichiro Koyama, Yasuhiko Hashimoto, Kenji Suzuki and Hideki Matsuo: Determination of Standard Gibbs Free Energy of Formation of NiW_2B_2 and Activity of Ni-W Binary System by EMF Measurement.

The standard Gibbs free energy of formation of NiW_2B_2 was determined in the temperature range from 1273 K to 1423 K by measuring electromotive forces of a galvanic cell having a solid oxide electrolyte. Also, the standard Gibbs free energies of formation of WO_2 and $\text{WO}_{49/18}$ and the Gibbs free energy of mixing of the Ni-W binary system, which were necessary to determine the standard Gibbs free energy of formation of NiW_2B_2 , were determined. The results obtained are as follows:

- (1) $\Delta G^\circ_f(\text{NiW}_2\text{B}_2) = -199000 + 3.08 T \pm 1000 \text{ J/mol}$ (1273~1423 K).
- (2) $\Delta G^\circ_f(\text{WO}_2) = -573100 + 167.0 T \pm 100 \text{ J/mol}$ (1223~1473 K).
- (3) $\Delta G^\circ_f(\text{WO}_{49/18}) = -755400 + 213.2 T \pm 200 \text{ J/mol}$ (1223~1423 K).
- (4) The Gibbs free energy of mixing of the Ni-W solid solution (Ni-16.4 mol%W), which is in equilibrium with NiW_2B_2 , is:
 $\Delta G_m(\text{Ni-16.4 mol\%W}) = -4040 + 0.280 T \pm 3 \text{ J/mol}$ (1273~1423 K).

(Received May 18, 1989)

I 緒 言

遷移金属ホウ化物は融点が高く、極めて硬く、化学的に安定であり、また炭化物よりも酸化抵抗が大きい。このため、遷移金属ホウ化物は耐熱、耐食および耐摩耗材料の構成成分の1つとして注目されている。著者らの研

究室では、これまでに Ni_3B , Ni_2B , Co_3B , Co_2B , Fe_3B , Fe_2B , Mo_2B , MoB , W_2B および WB の標準生成ギブス自由エネルギーを、酸化物固体電解質を用いる起電力法により測定し、報告した^{1~7)}。さらに、前報では⁸⁾、Ni-Mo-B 3 成分系に存在する 3 成分化合物 NiMo_2B_2 の標準生成ギブス自由エネルギーを、酸化物固体電解質を用いる起電力法により測定した。本研究では、Ni-W-B 3 成分系 (Fig. 1 参照⁹⁾) に存在する 3 成分化合物 NiW_2B_2 (以下ではMと略記する) の標準生成ギブス自由エネルギーを、1273~1423 K の温度範囲で、酸化物固体電解質を用いる酸素濃度電池を構成し、Ni 固溶体 (16.4 mol%) -M-W 3 相と酸化物 B_2O_3 間の平衡酸素分圧を測定することにより求めたので報告する。

II 実験方法

Fig. 1 から分かるように、M, W, Ni 固溶体 3 相領域と平衡する酸化物相が、 B_2O_3 であるならば、この 3 相領域内にある試料を用いて、酸化物固体電解質を用いる起電

Fig. 1 Phase relationship in Ni-W-B system at 1273 K⁹⁾.
M: NiW_2B_2 , M₃: $\text{Ni}_{120}\text{WB}_{17}$.

* 平成元年5月18日受理。

** 姫路工業大学金属材料工学教室, 〒671-22 姫路市書写2167.

*** 福伸電機株式会社, 〒679-22 兵庫県神崎郡福崎町福田。

Fig. 2 Phase diagram of Ni-W system¹⁰⁾.

力法により、M相の標準生成ギブス自由エネルギーを求めることができる。測定した起電力よりM相の標準生成ギブス自由エネルギーを計算するためには、M相およびW相と平衡するNi固溶体の混合のギブス自由エネルギーの値が必要である。Fig. 2¹⁰⁾にNi-W 2成分系の状態図を示す。M相およびW相と平衡するNi-W 2成分系固溶体の組成は、Fig. 2 から分かるように、1273~1423 Kの温度範囲では実質的に一定であり、それはNi-16.4 mol%Wである。この組成の混合のギブス自由エネルギーを求めるためには、Ni-W 2成分系のNiおよびWの活量を知る必要がある。Fig. 3 に Jakob¹¹⁾ によるNi-W-O系の相関係数図を示す。Ni-W固溶体は WO_2 または $\text{WO}_{2.72}(\text{WO}_{49/18})$ と平衡する。したがって、 WO_2 および $\text{WO}_{2.72}(\text{WO}_{49/18})$ の標準生成ギブス自由エネルギーの値が分かれば、酸化物固体電解質を用いる起電力法により、Ni-W 2成分系のWの活量を測定することがで

きる。Wの活量が分かれば、Niの活量はGibbs-Duhemの式に基づく図積分により求めることができる。

したがって、本研究ではまず、M, W, Ni固溶体3相領域と平衡する酸化物相が、 B_2O_3 であることを確認した後、 WO_2 および $\text{WO}_{2.72}(\text{WO}_{49/18})$ の標準生成ギブス自由エネルギーの値を求め、ついで、Ni-W 2成分系のWの活量を測定することによりNi-16.4 mol%固溶体の混合のギブス自由エネルギーを計算し、最後にM, W, Ni固溶体3相領域内にある試料を用いて、起電力法により、M相の標準生成ギブス自由エネルギーを求めることにした。なお、 WO_2 の標準生成ギブス自由エネルギーは、片山ら¹²⁾およびKingら¹³⁾が酸化物固体電解質を用いる起電力法により測定している。 $\text{WO}_{49/18}$ の標準生成ギブス自由エネルギーは、Rizzo¹⁴⁾やAckerman¹⁵⁾が酸化物固体電解質を用いる起電力法により測定している。本研究においても、 WO_2 および $\text{WO}_{49/18}$ の標準生成ギブス自由エネルギーを、酸化物固体電解質を用いる起電力法により再測定することにした。

II-1 試料の調製

試料はつぎの出発物質を用いて作製した：Ni粉（純度99.8%）、W粉（純度99.7%）、B（純度99%）、 WO_3 （試薬特級）。Ni粉とW粉については、粒子表面の酸化物を還元するために、使用直前に約673 Kで3.6 ks間水素気流中で処理した。 WO_2 は WO_3 粉末を水素気流中、823 Kで3.6 ks間保持して作製した。作製した WO_2 は、X線回折および重量分析（ WO_2 を WO_3 へ再酸化させる）により調べ、 WO_2 であることを確認した。 $\text{WO}_{49/18}$ は、W粉と WO_3 粉を $\text{WO}_{49/18}$ の組成になるように配合し、圧縮成形し（成形圧200 MPa）、これを石英管に真空封入し、1373 Kで約0.9 Ms間熱処理して作製した。

Fig. 3 Phase relationship in Ni-W-O system¹¹⁾.

作製した $\text{WO}_{49/18}$ は, X線回折により調べ, $\text{WO}_{49/18}$ 以外の相が含まれていないことを確認した。

M相の標準生成ギブス自由エネルギーを求めるためには, M, W, Ni 固溶体 (16.4 mol%W) 3 相と平衡する酸化物相を知る必要がある。これは B_2O_3 と WO_2 のうちのいずれかであろうと推測される。そこで, M-W-Ni 固溶体 - B_2O_3 4 面体と M-W-Ni 固溶体 - WO_2 4 面体とが交差する組成 (60 mol%Ni-17.8 mol%W-8.9 mol%B-13.3 mol%O) の試料を, 20 mol%Ni-60 mol%W-20 mol%B 3 成分系合金粉と WO_2 粉を配合後圧縮成形し(成形圧 200 MPa), これを石英管に真空封入し, 1373 K で約 1.7 Ms 間熱処理して作製した。これを用いて平衡する酸化物相の検討を行った。

Ni-W 2 成分系合金試料は, 所定の組成になるように配合した Ni 粉と W 粉を圧縮成形し, アルゴンガス雰囲気下でタングステン電極を用いてアーク溶解し, 得られた鋳塊をアルゴンガス雰囲気下で 1473 K で, 1.7 Ms 間均一化処理し, ついで水焼入れして作製した。これを棒状ダイヤモンド砥石を用いて研削して粉末にした。ダイヤモンド砥石の合金粉末への混入は 0.1 mass% 以下であった。

M相の標準生成ギブス自由エネルギーを求めるための電池の電極物質の組成は, M-W-Ni 固溶体 3 相共存領域内にあればよい, そこで, 20 mol%Ni-60 mol%W-20 mol%B を選び, Ni 粉, W 粉および B 粉を出発物質に用い, Ni-W 2 成分合金の場合と同じ手法で電極試料を作製した。試料粉は, 熱処理後の塊状試料をアルミナ製乳鉢中で粉砕して作製した。

作製した試料中の相の確認は X線回折により行った。Ni-W 2 成分合金については, 蛍光 X線分析により組成分析を行った。配合組成と分析組成との差は無視できる程度であった。また, 配合質量とアーク溶解後の質量との差も無視できる程度であったので, 配合組成をそのまま試料組成として用いることにした。

II-2 電池構成

WO_2 の標準生成ギブス自由エネルギー $\Delta G^\circ_f(\text{WO}_2)$ を求めるために, つぎの電池表式で表される電池を組み立てた。

YSZ(8) は 8 mol% の Y_2O_3 で安定化した ZrO_2 固体電解質を意味する。この電池の電池反応は,

である。したがって, YSZ(8) の酸素イオンの輸率が 1 であるならば, $\Delta G^\circ_f(\text{WO}_2)$ と電池の起電力 E との間には, つぎの関係がある。

$$\Delta G^\circ_f(\text{WO}_2) = RT \ln p_{\text{O}_2}(\text{air}) - 4FE. \quad (2)$$

$p_{\text{O}_2}(\text{air})$ は大気中の酸素分圧であり, 0.20948 atm であ

る¹⁶⁾。

$\text{WO}_{49/18}$ の標準生成ギブス自由エネルギー $\Delta G^\circ_f(\text{WO}_{49/18})$ を求めるために, つぎの電池表式で表される電池を組み立てた。

この電池の電池反応は,

である。したがって, $\Delta G^\circ_f(\text{WO}_{49/18})$ と電池の起電力 E との間には, つぎの関係がある。

$$\Delta G^\circ_f(\text{WO}_{49/18}) = \Delta G^\circ_f(\text{WO}_2) + (13/36)\{RT \ln p_{\text{O}_2}(\text{air}) - 4FE\}. \quad (4)$$

Ni-W 2 成分系の W の活量を求めるために, つぎの電池表式で表される 2 種類の電池を組み立てた。

Fig. 3 から分かるように, Ni-W 固溶体と平衡する酸化物は, W 濃度が低い場合には $\text{WO}_{49/18}$ であり, W 濃度が高い場合には WO_2 である。その境界の W 濃度については実験結果の箇所で述べる。上記 Cell (III), Cell (IV) の電池反応は,

である。したがって, W の活量 a_W と電池の起電力 E との間には, つぎの関係がある。

$$RT \ln a_W = \Delta G^\circ_f(\text{WO}_{49/18}) - (49/36)\{RT \ln p_{\text{O}_2}(\text{air}) - 4FE\}. \quad (7)$$

$$RT \ln a_W = \Delta G^\circ_f(\text{WO}_2) - RT \ln p_{\text{O}_2}(\text{air}) + 4FE. \quad (8)$$

Ni の活量 a_{Ni} は Gibbs-Duhem の式に基づく図積分により求めた。混合のギブス自由エネルギーは次式により計算できる。

$$\Delta G_m = RT(X_{\text{Ni}} \ln a_{\text{Ni}} + X_W \ln a_W). \quad (9)$$

なお, Ni-5 mol%W 合金試料の場合には, 起電力測定中に試料の焼結が進み, 再現性ある起電力値を得にくかったため, 焼結を防止するために試料粉末にジルコニア粉を添加した。

M相の標準生成ギブス自由エネルギーを求めるために, つぎの電池表式で表される電池を組み立てた。

M相, W相と平衡する Ni-W 固溶体の組成は, 1273~1423 K の温度範囲では実質的に一定であり, それは, Fig. 2 から分かるように, 83.6 mol%Ni-16.4 mol%W で, これは $\text{Ni}_{0.836}\text{W}_{0.164}$ と表される。また, 後述する

が, M相, W相, $\text{Ni}_{0.836}\text{W}_{0.164}$ の 3 相と平衡する酸化物は B_2O_3 である. この電池の電池反応は,

である. したがって, M相の標準生成ギブス自由エネルギーと起電力 E との間には, つぎの関係がある.

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ(\text{M}) = & -(3/2)RT \ln p_{\text{O}_2(\text{air})} \\ & + (100/83.6) \Delta G_m(\text{Ni}_{0.836}\text{W}_{0.164}) \\ & + \Delta G_f^\circ(\text{B}_2\text{O}_3) + 6FE. \end{aligned} \quad (11)$$

$\Delta G_m(\text{Ni}_{0.836}\text{W}_{0.164})$ には, Cell(III) と Cell(IV) で求めた a_w と図積分により求めた a_{Ni} を用いて, 次式

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ(\text{Ni}_{0.836}\text{W}_{0.164}) = & RT \\ & (0.836 \ln a_{\text{Ni}} + 0.164 \ln a_w) \end{aligned} \quad (12)$$

により計算した値を用いた. $\Delta G_f^\circ(\text{B}_2\text{O}_3)$ には, JANAF 熱化学表¹⁷⁾に記載されている B_2O_3 の標準生成ギブス自由エネルギーの値より算出した次式を用いた.

$$\Delta G_f^\circ(\text{B}_2\text{O}_3) = -1232000 + 216.2T \text{ J/mol} \quad (13)$$

本研究の起電力測定温度では B_2O_3 は液体であるので, 電極試料中に B_2O_3 が多量に存在すると YSZ(8)電解質が汚染され, 安定した起電力値が得られない. そこで本研究では, 電極試料作製時に B_2O_3 を添加せずに, 装置内に残存する少量の酸素とホウ化物との反応により自然に生成する B_2O_3 を利用することにした. 起電力測定終了後の電極試料中には, 透明な B_2O_3 が生成していることを確認した.

II-3 電池構造

起電力測定は, 前報⁹⁾に記載した装置を用いて行った.

III 結果と考察

III-1 M, W, Ni 固溶体と平衡する酸化物相

実験方法の箇所にて記述したようにして作製した試料を X線回折で調べたところ, WO_2 の回折ピークは観察されず, M, W および Ni 固溶体のピークのみが観察された. さらに, 試料を封入した石英管内壁には透明な物質が付着していた. これを純水に溶かしたところ, 水溶液は弱酸性を示した. B_2O_3 は透明で非晶質であり, また水に易溶で, その水溶液は弱酸性である. また, この水溶液を ICP 発光分光分析により定性分析を行い, ホウ素の存在を確認した. ニッケルおよびタングステンは検出されなかった. また, 既述したように, Cell(V) の起電力測定終了後の電極試料中には, 透明な B_2O_3 が生成していることを確認した. したがって, M, W, Ni 固溶体と平衡する酸化物相は, WO_2 ではなく B_2O_3 であると決定した.

III-2 WO_2 の標準生成ギブス自由エネルギー

Cell(I) の温度と起電力の関係を Fig. 4 に示す. 起電力と温度の間には良好な直線関係が認められた. 最小 2 乗法を適用して求めた直線は,

Fig. 4 EMF of cell: Pt|W, WO_2 |YSZ(8)|air|Pt.

$$\begin{aligned} E = & 1.485 - 4.664 \times 10^{-4} T \pm 2 \times 10^{-4} \text{ V} \\ & (T = 1223 \sim 1473 \text{ K}) \end{aligned}$$

であった. $\pm 2 \times 10^{-4}$ は直線近似に伴う標準誤差 $\sigma_E(1-r^2)^{1/2}$ である. σ_E は E の標準偏差, r は相関係数である. この E を式(2)の E に代入すると, WO_2 の標準生成ギブス自由エネルギーは,

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ(\text{WO}_2) = & -573100 + 167.07T \pm 100 \text{ J/mol} \\ & (T = 1223 \sim 1473 \text{ K}) \end{aligned}$$

となった. 本研究で得られた WO_2 の標準生成ギブス自由エネルギーと片山ら¹²⁾および King ら¹³⁾の測定値との比較を Fig. 5 に示す. 本研究の結果は片山らおよび King らの測定値と良く一致している.

III-3 $\text{WO}_{4/18}$ の標準生成ギブス自由エネルギー

Cell(II) の温度と起電力の関係を Fig. 6 に示す. 起電力と温度の間には良好な直線関係が認められた. 最小 2

Fig. 5 Standard Gibbs free energy of formation of WO_2 .

Fig. 6 EMF of cell: Pt| $\text{WO}_{4/18}$, WO_2 |YSZ(8)|air|Pt.

Fig. 7 Standard Gibbs free energy of formation of $\text{WO}_{49/18}$.

乗法を適用して求めた直線は,

$$E = 1.308 - 3.651 \times 10^{-4} T \pm 3 \times 10^{-4} \text{ V} \\ (T = 1223 \sim 1423 \text{ K})$$

であった。 $\pm 3 \times 10^{-4}$ は直線近似に伴う標準誤差である。この E を式(4)に代入すると、 $\text{WO}_{49/18}$ の標準生成ギブス自由エネルギーは,

$$\Delta G^\circ_f(\text{WO}_{49/18}) = -755400 + 213.2T \pm 200 \text{ J/mol} \\ (T = 1223 \sim 1423 \text{ K})$$

となった。誤差 $\pm 200 \text{ J/mol}$ は起電力を直線近似したことによる誤差 $\pm 40 \text{ J/mol}$ と $\Delta G^\circ_f(\text{WO}_2)$ の誤差 $\pm 100 \text{ J/mol}$ を考慮して決定した。本研究で得られた $\text{WO}_{49/18}$ の標準生成ギブス自由エネルギーと Rizzo¹⁴⁾ および Ackerman¹⁵⁾ の測定値との比較を Fig. 7 に示す。本研究の結果は彼等の測定値と良く一致している。

Ⅲ-4 Ni-W2 成分系の混合のギブス自由エネルギー

Fig. 3 から分かるように、Ni-W 固溶体と平衡する酸化物は、W 濃度が低い場合には $\text{WO}_{49/18}$ であり、W 濃度が高い場合には WO_2 である。したがって、平衡する酸化物が $\text{WO}_{49/18}$ から WO_2 へ変わる Ni-W 固溶体の組成を知ることが必要である。そこで、Ni-15.0 mol%W 固溶体粉と WO_2 粉、Ni-12.5 mol%W 固溶体粉と WO_2 粉、Ni-10.0 mol%W 固溶体粉と WO_2 粉とを混合し、それぞれ圧縮成形し、1273 K～1423 K で熱処理後、X線回折で平衡する酸化物を同定した。Ni-15.0 mol%W、Ni-12.5 mol%W の場合には、酸化物は配合した WO_2 そのままであり、Ni-10.0 mol%W の場合には、酸化物は $\text{WO}_{49/18}$ であった。したがって、1273 K～1423 K の温度範囲では、12.5 mol%W 以上の組成では平衡する酸化物は WO_2 であり、Ni-10.0 mol%W 以下の組成では平衡する酸化物は $\text{WO}_{49/18}$ であると判断した。

Fig. 8 と Fig. 9 に温度と電池の起電力の関係を示す。起電力は温度に関して直線的に変化した。式(8)を用いて起電力から計算したWの活量を Table 1 に、またWの活量から図積分により求めた Ni の活量を Table 2 に示

Fig. 8 EMF of cell: $\text{Pt}|\text{Ni-W}, \text{WO}_{49/18}|\text{YSZ}(8)|\text{air}|\text{Pt}$.

Fig. 9 EMF of cell: $\text{Pt}|\text{Ni-W}, \text{WO}_2|\text{YSZ}(8)|\text{air}|\text{Pt}$.

す。さらに、Ni と W の活量値を式(9)に代入して求めた Ni-W 2 成分系の混合のギブス自由エネルギーを Table 3 に示す。起電力値の有効数字は 4 桁であったが、Ni 個溶体の組成の有効数字が 3 桁程度であったので、W の活量の有効数字は 3 桁とした。図積分に伴う Ni の活量の誤差は、0.3%程度と推定されるので、Ni の活量の有効数字も 3 桁とした。したがって、Ni-W 2 成分系の混合のギブス自由エネルギーの有効数字も 3 桁とした。式(11)を用いて M 相の標準生成ギブス自由エネルギーを計算するのに必要な Ni-W 固溶体 (Ni-16.4 mol%W) の混合のギブス自由エネルギー $\Delta G_m(\text{Ni}_{0.836}\text{W}_{0.164})$ と温度の間には良い直線関係が認められた。最小 2 乗法を適用して求めた直線は、

Table 1 Activity of W in Ni-W binary alloys.

T/K X _w	1273	1323	1373	1423
0.050	0.053	0.059	0.065	0.070
0.075	0.101	0.110	0.120	0.130
0.100	0.187	0.209	0.231	0.254
0.125	0.400	0.428	0.455	0.482
0.150	0.594	0.633	0.672	0.709
0.156	0.681	0.713	0.744	0.774
0.164	1.000	1.000	1.000	1.000

Table 2 Activity of Ni in Ni-W binary alloys.

X_w \ T/K	1273	1323	1373	1423
0.050	0.948	0.946	0.946	0.945
0.075	0.907	0.907	0.907	0.907
0.100	0.854	0.852	0.852	0.850
0.125	0.775	0.778	0.782	0.785
0.150	0.728	0.731	0.735	0.738
0.156	0.711	0.716	0.722	0.727
0.164	0.660	0.671	0.682	0.692

Table 3 Gibbs free energies of mixing of Ni-W binary alloys.

X_w \ T/K	1273	1323	1373	1423
0.050	-2090	-2140	-2160	-2210
0.075	-2776	-2810	-2850	-2880
0.100	-3280	-3310	-3320	-3350
0.125	-3570	-3580	-3580	-3590
0.150	-3680	-3680	-3670	-3670
0.156	-3680	-3680	-3660	-3660
0.164	-3680	-3670	-3650	-3640

$$\Delta G_m(\text{Ni}_{0.836}\text{W}_{0.164}) = -4040 + 0.280T \pm 3 \text{ J/mol}$$

$$(T=1273\sim 1423 \text{ K})$$

であった。

III-5 M相の標準生成ギブス自由エネルギー

Cell (V) の温度と起電力の関係を Fig. 10 に示す。起電力は温度に関して直線的に変化した。最小 2 乗法を適用して求めた E と T の関係は、

$$E = 1.793 - 4.024 \times 10^{-4} T \pm 2 \times 10^{-4} \text{ V}$$

$$(T=1273\sim 1423 \text{ K})$$

であった。±2×10⁻⁴ は直線近似に伴う標準誤差である。1473 K 以上の温度の起電力値は、上記の直線から大きく逸れたので、採用しなかった。これは B₂O₃ により固体電解質が汚染されたためと考える。事実、1473 K で起電力測定を行った場合、電解質の内壁は深さ約 0.5 mm まで白色に変質していた。上記の E を式(11)に代入して求めた M 相の標準生成ギブス自由エネルギーは、

$$\Delta G_f^0(\text{M}) = -198800 + 3.076 T \text{ J/mol}$$

$$(T=1273\sim 1423 \text{ K})$$

であった。起電力を直線近似したことによる誤差は ±120 J/mol であり、 $\Delta G_m(\text{Ni}_{0.836}\text{W}_{0.164})$ の誤差に由来する誤差は ±4 J/mol である。このほかに、 $\Delta G_f^0(\text{B}_2\text{O}_3)$ の誤差に由来する誤差を考慮しなければならないが、その値は不明である。そこで、Ni および W の活量の有効数字が 3 桁であったことから考えて、M 相の標準生成ギブス自由エネルギーの有効数字も 3 桁と判断した。したがって、M 相の標準生成ギブス自由エネルギーは、

Fig. 10 EMF of cell: Pt|NiW₂B₂, W, Ni-16.4 mol%W, B₂O₃|YSZ(8)|air|Pt.

$$\Delta G_f^0(\text{M}) = -199000 + 3.08T \pm 1000 \text{ J/mol}$$

$$(T=1273\sim 1423 \text{ K})$$

であると決定した。

III-6 酸素イオンの輸率の検討

酸化物固体電解質を用いて熱力学諸量の測定を行うためには、酸素イオンの輸率が実質上 1 と見なせる酸素イオン伝導領域内で起電力測定を行わねばならない。Schmaltzried¹⁸⁾によれば、酸素イオンの輸率 t_{ion} は次式で与えられる。

$$t_{\text{ion}} = [1 + (p\theta/p_{\text{O}_2})^{1/4}]^{-1}$$

$p\theta$ は過剰電子の存在により $t_{\text{ion}}=0.5$ になるときの酸素分圧である。 $p\theta$ は、Iwase ら¹⁹⁾ によれば、次式で与えられる。

$$\log(p\theta/\text{Pa}) - \log(101325)$$

$$= 18.08 - 6.24 \times 10^4/T$$

M 相試料極側の平衡酸素分圧は、起電力値から計算すると、1273 K で $1.071 \times 10^{-21} \text{ atm}$ 、1373 K で $1.253 \times 10^{-19} \text{ atm}$ であり、この時の t_{ion} を上の 2 つの式から計算すると、それぞれ 0.997、0.993 となった。したがって、本研究の起電力値は、すべて酸素イオン伝導領域で測定されたものと見なせる。

IV 結 言

Ni-W-B3 成分系に存在する NiW_2B_2 相の標準生成ギブス自由エネルギーを、1273~1423 K の温度範囲で、酸化物固体電解質を用いる起電力法により測定した。また、これを求めるのに必要な WO_2 および $\text{WO}_{49/18}$ の標準生成ギブス自由エネルギーおよび Ni-W 2 成分系固体の混合のギブス自由エネルギーを測定した。得られた結果はつぎのとおりである。

$$(1) \Delta G_f^0(\text{NiW}_2\text{B}_2) = -199000 + 3.08T \pm 1000 \text{ J/mol}$$

$$(T=1273\sim 1423 \text{ K})$$

$$(2) \Delta G^{\circ}_f(\text{WO}_2) = -573100 + 167.0T \pm 100 \text{ J/mol}$$

$$(T = 1223 \sim 1473 \text{ K})$$

$$(3) \Delta G^{\circ}_f(\text{WO}_{4/18}) = -755400 + 213.2T \pm 200 \text{ J/mol}$$

$$(T = 1223 \sim 1423 \text{ K})$$

(4) NiW_2B_2 と平衡する Ni-W 固溶体 (16.4 mol%W) の
混合のギブス自由エネルギーは,

$$\Delta G_m(\text{Ni}_{0.836}\text{W}_{0.164}) = -4040 + 0.280T \pm 3 \text{ J/mol}$$

$$(T = 1273 \sim 1423 \text{ K})$$

である。

文 献

- 1) 大森, 橋本: 粉体および粉末冶金, **20** (1973), 80.
- 2) 大森, 橋本: 日本金属学会誌, **40** (1976), 601.
- 3) S. Omori and J. Moriyama: Trans JIM, **21** (1980), 790.
- 4) 大森, 橋本, 香山: 日本金属学会誌, **46** (1982), 760.
- 5) 大森, 橋本, 香山: 高温学会誌, **7** (1981), 204.
- 6) 大森, 橋本, 香山: 日本金属学会誌, **45** (1981), 1107.
- 7) 大森, 橋本, 香山: 高温学会誌, **8** (1982), 221.

- 8) 香山, 橋本, 鈴木, 亀山: 日本金属学会誌, **53** (1989), 183.
- 9) 大森, 香山, 橋本, 山下: 日本金属学会誌, **48** (1984), 682.
- 10) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd Ed., McGraw-Hill, (1958), p. 1057.
- 11) K. T. Jacob: J. Mater. Sci., **12** (1977), 1647.
- 12) I. Katayama and Z. Kozuka: Technol. Rept. Osaka Univ., **23** (1973), 411.
- 13) E. G. King, W. W. Weller and A. U. Christensen: U.S. Dept. Interior Bur. Mines, Rept. Invest, **5644** (1960), 1.
- 14) F. E. Rizzo: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1901.
- 15) R. J. Ackerman and E. G. Rauh: J. Phys. Chem., **67** (1963), 2596.
- 16) 日本化学会編: 化学便覧基礎編 I, 改定3版, 丸善, (1984), p. I-22.
- 17) D. R. Stull and H. Prophet: JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed., U.S. Department of Commerce, Springfield (1971).
- 18) H. Schmalzried: Z. Phys. Chem., **38** (1963), 87.
- 19) M. Iwase, E. Ichise, M. Takeuchi and T. Yamasaki: Trans JIM, **25** (1984), 43.

会 告

第21回高温材料技術講習会

- 主 催: 日本セラミックス協会高温・構造材料部会
共 催: 同行事企画委員会
協 賛: 粉体粉末冶金協会ほか
日 時: 1990年2月22日(木)~23日(金)
会 場: 日本私学振興財団講堂 (千代田区富士見1-10-12, ㊦03(230)1321)
申込締切: 定員(120名)になり次第
(2月22日)
1. セラミックス成形におけるレオロジーの役割
(旭硝子) 菅野 隆志
 2. 粉体成形における顆粒の役割(名工大) 高橋 実
 3. <特別講演> 粉体成形技術の基礎
(前京工繊大) 荒川 正文
 4. ファインセラミックスのコロイドプロセス
(コロイドリサーチ) 掘 誠
 5. セラミックスのテーププロセス
(NTK) 浅野 幸泰
 6. ハニカムの押し出し成形 (NGK) 浅見 誠一
 7. 新しい複合成形法 (油研工業) 香西 孝

(2月23日)

8. サイクリック CIP によるセラミック粉体の成形
(東工大) 神保 勝久
 9. チクソトロピーを利用したアルミナの成形
(産業技術短大) 小林 弘旺
 10. ネットシェイプ成形技術 (NKK) 西尾 浩明
 11. 多種小量生産に対応した(スリップキャスト)新成形
プロセス (新東工業) 内村 勝次
 12. 新しい鋳込み成形法 (香蘭社) 栗田 澄彦
 13. 大物のスリップキャスト (東陶機器) 渡辺 信彦
 14. セラミックスの高圧射出成形
(京工試) 斉藤 勝義
 15. 低圧射出成形 (大阪府立産技総研) 宮本 大樹
- 参加費: 主催・協賛学会会員30,000円, 学生会員
25,000円, 非会員35,000円
申込方法: ①氏名, ②勤務先(干・所在地・電話・所属
部課名), ③所属学協会名, を明記のうえ参加
費を添えて現金書留で下記あてにご送金下さい
申込先: 千169 新宿区百人町2-22-17
日本セラミックス協会 高温・構造材料部会
㊦03(362)5232