

論 文

UDC 669.046.552 : 546.821-31 : 541.123 : 536.7

高温における Ti-O 系の熱力学的性質について*

鈴木 健一郎**・三本木 貢 治**

High-Temperature Thermodynamic Properties in Ti-O System

Ken-ichirō SUZUKI and Koji SAMBONGI

Synopsis:

For the establishment of liquid iron-titanium-oxygen equilibria, a thermodynamic study on Ti-O system was achieved. For this purpose, EMF measurements on oxygen concentration cells involving thoria base solid electrolytes were made, in the temperature range from 900 to 1550°C, using Fe/FeO, Cr/Cr₂O₃, Ta/Ta₂O₅ and “TiO”/“Ti₂O₃” as reference electrodes.

The p_{O_2} - composition isotherms and the free energy change for titanium oxide formation were deduced from experimental results in Ti-O system (O/Ti ratio; 0.6~2.0, 900~1 600°C).

(Received Nov. 30, 1971)

1. 結 言

Ti-O 系は鉄鋼製錬におけるチタンによる脱酸反応などチタン材料の高温挙動の基礎としてきわめて重要な系であるが、Fig. 1) に示すように非化学量論的挙動を示す TiO, Ti₂O₃ 相をはじめとする多くの酸化物相を有し、かつ平衡酸素分圧が著しく低いなどの測定上の理由により、提示されている熱力学数値²⁾には精度の点で検討の余地が多く、とくに非化学量論的挙動に対する配慮が不十分であるため、ほぼ全組成領域について平衡酸素分圧を算定することが困難であった。

著者らはチタン脱酸の平衡論的研究の基礎として本系

の平衡酸素分圧を ThO₂ 基固溶体を固体電解質とする酸素濃淡電池、

Pt, TiO_x (x=0.6~2.0) // SE (固体電解質) // 標準極, Pt ... (1) を構成し、Fe/FeO 極を基準極として、800~1 200 °C の温度範囲についてチタン酸化物の平衡酸素分圧を求めた³⁾。しかしながら、製鋼温度における平衡関係の算定にあたっては精度の点で問題があつた。このため Fe/FeO 極に比較して平衡酸素分圧が低く、高温域での使用が可能な Cr/Cr₂O₃ 極, Ta/Ta₂O₅ 極を基準極として採用し、O/Ti 比=0.6~2.0 の組成範囲、800~1 550 °C の温度範囲についてチタン酸化物の平衡酸素分圧を測定した。さらに起電力測定結果を基礎とし、Ti-O 系の状態図について二、三の検討を加えるとともにチタン酸化物の標準生成自由エネルギーを温度ならびに組成の関数として算出した。

2. 実験方法および実験装置

2.1 起電力表示式

(1) 式の電池の起電力, E は次式

$$E = (1/4F) \int_{\mu_{O_2}^I}^{\mu_{O_2}^{II}} t_{ion} d\mu_{O_2} \dots \dots \dots (2)$$

により表わされる。ここで $\mu_{O_2}^{II}$, $\mu_{O_2}^I$ はそれぞれ電極 II, I と電解質との界面における酸素の化学ポテンシャル, t_{ion} は固体電解質中の酸素イオンの輸率, F は Fa-

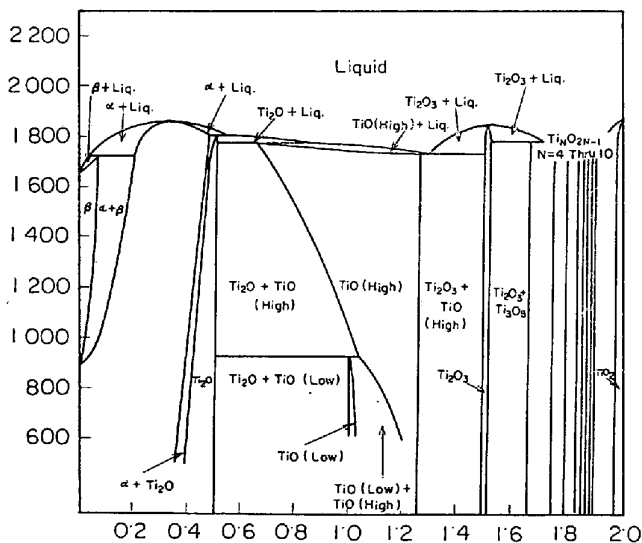


Fig. 1. Titanium-oxygen system¹⁾.

* 昭和 45 年 10 月本会講演大会にて発表
 * 昭和 46 年 11 月 30 日受付, ** 東北大学選鉱製錬研究所 現川崎製鉄(株)技術研究所 工博

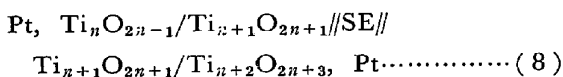
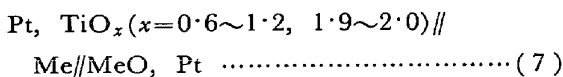
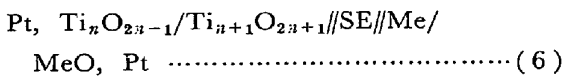
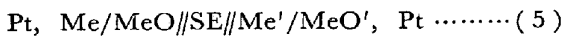
raday 定数である。測定条件下で t_{ion} が一定である場合には (2) 式より (3) 式が、さらに $t_{ion}=1$ が成立する場合には (4) 式が算出される。

$$E = (1/4F) \cdot t_{ion} \cdot (\mu_{O_2}^I - \mu_{O_2}^II) \dots\dots\dots (3)$$

$$E = (1/4F) (\mu_{O_2}^I - \mu_{O_2}^II) \\ = 4 \cdot 576 T / 4F \log (p_{O_2}^I / p_{O_2}^II) \dots\dots\dots (4)$$

ここで t_{ion} を支配する因子としては固体電解質の種類、測定時の温度、酸素分圧などがある⁴⁾。従来の研究結果によれば、低酸素分圧における適用性が最も秀れていると考えられる ThO_2 基固溶体の場合、 $1000^\circ C$ において 10^{-25} atm、 $1600^\circ C$ においては 10^{-15} atm までは $t_{ion}=1$ としてよいとされているが⁵⁾、不明の点も多いため二、三の補足的検討を加えた。

本実験で構成した電池はつぎの4種類である。



ここで、SE は固体電解質、Me, Me' は Fe, Ni, Nb, Cr, Ta, Mn など、 $Ti_n O_{2n-1} / Ti_{n+1} O_{2n+1}$ ($n=1 \sim 10$) は Ti-O 系状態図上で隣接する二相を共存させた電極を示す。(5) 式は固体電解質、基準電極、測定法および装置上の問題点を検討するための電池、(7) 式は TiO 相などの均一相領域内の酸素分圧測定用の電池である。

2.2 実験装置および実験方法

2.2.1 電池の構成

電池は Fig. 2 に示すいわゆるサンドイッチ型で、構成にあたってはつぎの諸点に留意した。

- (1) アルゴンガス流の Pt パッキングによる分割。
- (2) アルゴンガス流からの反応管内での脱酸素 (電池近傍に Ti, Zr ゲッターを装着)。
- (3) 反応管内のアルゴンガスによる置換 (低真空排気系の設置)。
- (4) He ガスジェットによるチタン酸化物試料の急冷。
- (5) 電池部分での熱起電力の除去 (電池部分への上下からの二本の熱電対の挿入、電池部分の上下動装置の利用、均熱帯: $\pm 2^\circ C$, 6cm, $1400^\circ C$)。
- (6) 加熱電源からの誘導電位の除去 (棒状シリコニット発熱体、反応管外周部への白金テープの装着)。

2.2.2 アルゴンガスの洗浄

使用したガス洗浄系は、重クロム酸溶液、KOH, Mg

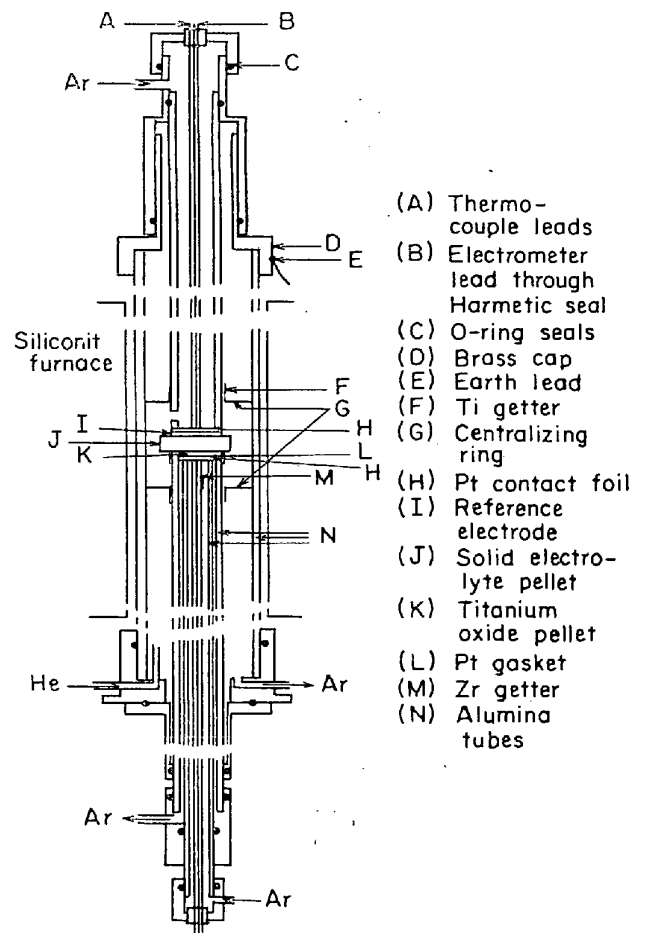


Fig. 2. A schematic representation of cell assembly.

(ClO_4)₂, P_2O_5 , 白金触媒炉 ($300^\circ C$), P_2O_5 , Mg, Ca 金属片 ($600^\circ C$), P_2O_5 , Mg (ClO_4)₂ の構成とした。洗浄されたアルゴンガスの露点および酸素分圧はそれぞれ $-60^\circ C$ 以下、 $10^{-16} \sim 10^{-19}$ atm である。

2.2.3 電解質の調整

固体電解質は KIUKKOLA らの方法⁶⁾に準拠して作成した。その組成は、90 mol% $ThO_2 + 10$ mol% Y_2O_3 ($ThO_2 - Y_2O_3$ (90/10 と略記する) のほか 4 mol% Y_2O_3 , 6 mol% CaO , 1 mol% Y_2O_3 添加の計 4 種類である。出発試料は硝酸トリウム, $CaCO_3$, Y_2O_3 粉末でいずれも特級試薬を用いた。粉末状の電解質試料はバインダーとしてメタアクリル酸メチル (モノマー) を 2wt% 使用し、 $1t/cm^2$ 以上の圧力にて加圧成形後、Ar, H_2 混合気流下で $1900^\circ C$, 5hr の最終焼成を行なった。焼成後の固体電解質試料の仕上がり寸法は 14 mm ϕ , 厚さ $2 \sim 12$ mm のタブレット状で、みかけ比重は理論定数の約 85% で、X 線回折結果から ThO_2 と Y_2O_3 あるいは CaO 間の固溶は完結していることを確認した。また発光分光分析結果から電子伝導の一因とみなされる Fe, Ti, Al, Co, Ce, Mo, Be などの不純物はいずれも 20ppm 以下とみ

なされることがわかった。

2.2.4 標準極, 被測定極の調整

使用した金属粉末の純度 (%), 平均粒度 (メッシュ) および実験的に定めた酸化物との最適な混合比はつぎのとおりである. Fe(99.8, 150, 1:1), Ni(99.9, 150, 1:2), Cr(99.5, 300, 1:4), Ta(99.9, 100, 1:2), Mn(99.9, 200, 1:2), Nb(99.5, 100, —), Ti(99.3, 200, —). 各電極は 1200~1500°C, 3~5hr 真空焼成を行なつて作成した, 9mm φ, 厚さ 2~4mm のタブレット状のもので顕微鏡観察により二相共存であることを確認している。

チタン酸化物極は Ti 金属粉末および TiO₂ 特級試薬粉末を目的組成となるように配合し, 1t/cm² の圧力で加圧整形後 10⁻⁴ Torr 以下の真空中にて 1300~1600°C, 5~10hr の焼成を行なつて作製したもので直径 8~9mm 厚さ 2~4mm のタブレット状である. 焼成試料の組成は後述の O/Ti 比分析装置により分析した結果, O/Ti 比にて ±0.02 の範囲内で配合比と一致した。

これらの電極はすべて 3μ のダイヤモンドペーストにて鏡面仕上を施し, 超音波洗浄後使用した. さらに O/Ti 比 > 1.90 のチタン酸化物極には厚さ 5μ 程度の Pt 蒸着膜 (電解質との接合面は除く), Cr/Cr₂O₃ 極には厚さ 3μ の Cr 蒸着膜 (電解質との接合面のみ) を生成させて使用した。

2.2.5 O/Ti 比の分析

O/Ti 比の分析は燃焼測定型の装置により試料 TiO_x 約 900°C において TiO₂ まで酸化するのに要した酸素ガス量を測定することにより求めた。

同一試料に対する繰返し分析結果より分析精度は O/Ti 比で 0.002 程度と考えられる。

2.2.6 実験方法

標準極, 被測定極, 固体電解質タブレットについて両面の平行度が十分であり気孔がないことを確認して Fig. 2 の電池を構成する. 実験順序を以下に示す。

- (1) 反応管内の排気(10⁻³ Torr まで) とリークテスト後のアルゴンガス気流(100 ml/min)の導入.
- (2) 炉の昇温と一定温度での温度制御(±2°C).
- (3) 起電力値の記録 (計器の入力インピーダンス 10⁶Ω) および分極後の起電力の回復による起電力値の確認.
- (4) 温度を変えて, (2), (3) を継続.
- (5) 実験終了後, 試料を急冷し O/Ti 比を分析.

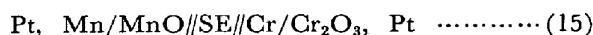
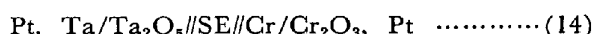
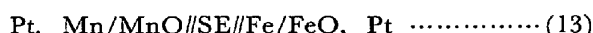
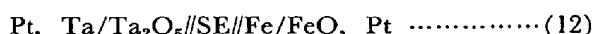
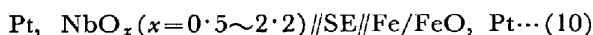
なお, 起電力測定計器は精度 0.1mV の直流電位差計および振動容量型電圧計による校正を随時行なっている。

3. 標準極に関する実験結果および考察

最初に (9) 式の電池により ThO₂ 基固溶体の調整, 電池の動作などについて検討した。



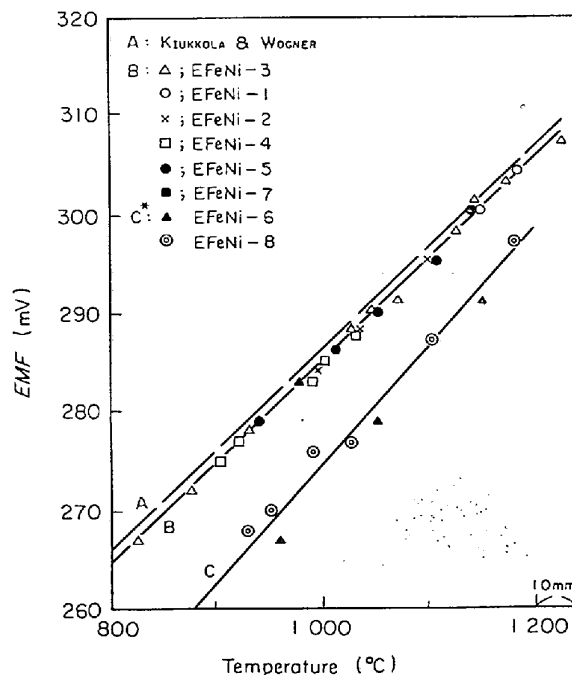
また, 1250°C 以上, Fe, FeO 極の平衡酸素分圧以下においても安定に動作する標準極を検討するため (10)~(15) 式の電池を構成した。



3.1 Fe/FeO 極および Ni/NiO 極間の起電力測定

測定結果を Fig. 3 に示す. 温度変化に対する起電力値の対応はすみやかであり, 所定温度に保持したのち 5~30 min にて平衡電位をえた. しかしながら 1250°C 以上の測定においては FeO の表面拡散による電解質の汚染が顕著であり, 長時間の起電力測定時には Ni/NiO 極表面への Ni の析出による起電力低下 (7~12mV) が認められた. この場合を除けば (9) 式の電池の起電力と温度の間には (16) 式で表わされる直線関係が成立し,

$$E \text{ (mV)} = 0.102T \text{ (°K)} + 155 \pm 0.6 \text{ (1073~1423°K)} \text{ (16)}$$



*Electromotive force measured when nickel metal deposited on a surface of Ni/NiO electrode.

Fig. 3. Electromotive force for the cell; Pt, Fe/FeO//SE//Ni/NiO, Pt.

KIUKKOLA ら⁶⁾, ALCOCK ら⁷⁾ BLUMENTHAL ら⁸⁾ の報告値と ±1mV の範囲内で一致する。

したがって、調整した固体電解中の不純物による電子伝導、正孔電導は無視することができ、構成した電池の動作状況も良好であると考えられる。

3.2 Fe/FeO 極および NbO_x, Cr/Cr₂O₃, Ta/Ta₂O₅, Mn, MnO 極間起電力測定

(10) 式の電池の起電力と組成、温度間の関係についてはほぼ ALCOCK ら⁹⁾ の報告と一致する値をえたが、起電力はアルゴン流量により変動するほか、電池の寿命は著しく短い。これは NbO_x 極の調整上の難点に起因するものと考えられ、Nb 酸化物は標準極として適当ではないと判断した。

(11)~(13) 式の電池の起電力測定結果を Fig. 4 に示す。Cr/Cr₂O₃ 極の場合は Cr/Cr₂O₃ 極タブレットのほかこれと接触する電解質表面に 3μ 程度の Cr 金属膜をあらかじめ蒸着することが必要で蒸着を施さない場合には起電力値は 6~8% 低下した。これは Cr/Cr₂O₃ 極の焼結が良好であるため電解質との接合以前に表面層の酸化が進行するためと考えられる。

これに対し Ta/Ta₂O₅ 極を用いる (12) 式の電池の場合には電解質の厚さが一定値以上であることが必要で (ThO₂-Y₂O₃(90/10) では 10mm 以上, ThO₂-Y₂O₃(96/4) では (7mm 以上) あり、これ以下の場合には EFeTa-1 に示すような 30~40mV の起電力値の低下が起こる。この原因としては固体電解質中の酸素イオンの移動速度に対して Ta/Ta₂O₅ 極内の酸素の拡散がおそいことがあげられる。

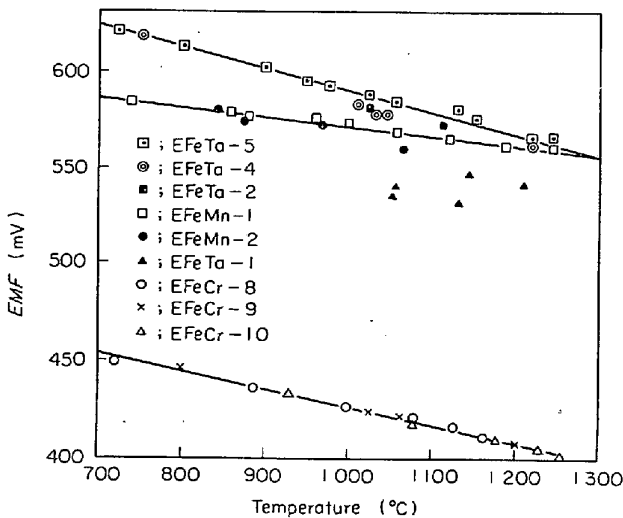


Fig. 4. Elctromotive force for the cells; Pt, Ta/Ta₂O₅//SE//Fe/FeO, Pt Pt, Mn/MnO//SE//Fe/FeO, Pt Pt, Cr/Cr₂O₃//SE//Fe/FeO, Pt.

Mn/MnO 極の場合には固体電解質の厚さが 3mm 以上であれば問題がない。

起電力値と温度の間には直線関係が成立するとみなされ、実験点を直線回帰して (17)~(19) 式をえた。

$$EMF_{Cr/Cr_2O_3}(mV) = -0.095T(^{\circ}K) + 546 \pm 1.0 \dots (17)$$

$$EMF_{Ta/Ta_2O_5}(mV) = -0.117T + 737 \pm 2.6 \dots (18)$$

$$EMF_{Mn/MnO}(mV) = -0.053T + 637 \pm 2.3 \dots (19)$$

3.3 各種標準極の酸素の部分モル自由エネルギー

Fe/FeO 極の $\Delta \bar{G}_{O_2}$ を基礎として各種標準極の $\Delta \bar{G}_{O_2}$ を算出した。Fe/FeO 極の $\Delta \bar{G}_{O_2}$ としては起電力測定などにより精細な検討を行なっている STEELE らの提示式⁷⁾ (20) 式を採用した。

$$\Delta \bar{G}_{O_2} = -126480 + 31.26T \pm 150 \text{ cal} \dots (20)$$

(20)式および(16)~(19)式を用いて、標準極の ΔG_{O_2} を次式

$$\Delta \bar{G}_{O_2}(M/MO) = -126480 + 31.26T - 92.264E$$

により算出し、(21)~(24) 式をえた。

$$\Delta \bar{G}_{O_2}(Ni/NiO) = -112200 + 40.67T(^{\circ}K) \pm 50, \text{ cal} \dots (21)$$

$$\Delta \bar{G}_{O_2}(Cr/Cr_2O_3) = -174400 + 38.04T(^{\circ}K) \pm 100, \text{ cal} \dots (22)$$

$$\Delta \bar{G}_{O_2}(Ta/Ta_2O_5) = -194500 + 42.09T(^{\circ}K) \pm 250, \text{ cal} \dots (23)$$

$$\Delta \bar{G}_{O_2}(Mn/MnO) = -185300 + 36.12T(^{\circ}K) \pm 200, \text{ cal} \dots (24)$$

これらを従来の研究結果と合せて Fig. 5 に示す。

Cr/Cr₂O₃ 極については H₂, H₂O 混合ガスとの平衡実験による RICHARDSON らの報告¹¹⁾ のほか ZrO₂-CaO (85/15) を電解質とし、Fe/FeO 極を基準極とする電池の起電力測定による SCHMALZRIED らの報告¹⁰⁾ および ELLIOTT らの集録値²⁾ がある。本研究結果は Fig. 5 に示すように RICHARDSON ら, SCHMALZRIED らの報告値と ±1 kcal の範囲内で一致し、とくに 1400~1600°C においては誤差範囲 ±0.3 kcal となつている。これに対し ELLIOTT らの集録値は 0.6~2.5 kcal 低値を与えている。

Ta/Ta₂O₅ 極の ΔG_{O_2} は ELLIOTT らの比熱の測定結果からの計算値のほかは ThO₂ 基固体電解を利用した起電力測定結果による計算値である。本研究結果は山村の報告¹³⁾ と ±300 cal の範囲内で一致する。これに対し WORREL¹²⁾ および ELLIOTT らの提示した $\Delta \bar{G}_{O_2}$ は 1600°C で 4 kcal 低値を与えているが、本研究結果および山村の報告に見られる起電力値の良好な再現性ならびに同程度の平衡酸素分圧を有する Mn/MnO 極に対

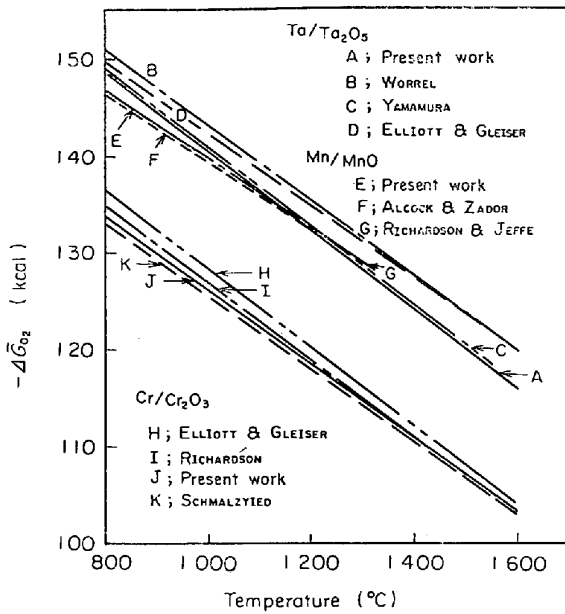


Fig. 5. Partial molar free energies of oxygen for the electrodes, Ta/Ta₂O₅, Mn/MnO, Cr/Cr₂O₃.

する測定結果が ALCOCK らの起電力測定結果¹⁴⁾と±100 cal 以内で一致することを考慮すれば本研究結果は妥当なものと考えられる。

3.4 Cr/Cr₂O₃, Ta/Ta₂O₅, Mn/MnO 極間の起電力測定

(14), (15)式の電池の起電力測定結果を Fig. 6 に示す。同図中の直線 I, II は Fe/FeO 極を標準極とする (11)~(13) 式の電池の起電力測定結果から (14), (15) の電池の起電力を算出したもので、実線にて図示した測定点の直線回帰結果と±1mV の範囲内で一致している。

3.5 高温, 低酸素分圧用標準極としての Cr/Cr₂O₃, Ta/Ta₂O₅, Mn/MnO 極の特性

高温, 低酸素分圧固体用標準極として要求される特性としてはつぎの(1)~(5)があげられる。

- (1) 1600°C 程度まで安定で液相を生成しない。
- (2) 平衡酸素分圧が低く構成した電池の起電力値が大きくなる。
- (3) 基準極と固体電解質間の中間生成物が形成されない。
- (4) 温度変化に対する平衡酸素分圧の対応が速やかで平衡起電力への到達が容易であり寿命が長い。
- (5) 電極の調整および電池の構成が容易なこと。

これらの諸点について検討する。(1)については Mn/MnO 極で Mn の融点 (1243°C) が問題となりこの極では使用が 1300°C までと限定されるが, Cr/Cr₂O₃, Ta/Ta₂O₅ 極については低級酸化物も認められず, 少なくとも 1550°C までの使用が可能であった。(2)の点で

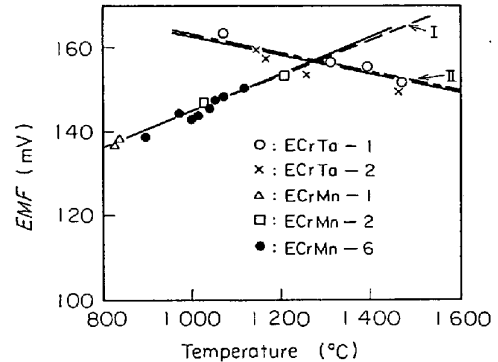


Fig. 6. Electromotive force for the cells; Pt, Ta/Ta₂O₅//SE//Cr/Cr₂O₃, Pt
Pt, Mn/MnO//SE//Cr/Cr₂O₃, Pt.

は各極とも問題がなく, 1273°K, 1873°K の平衡酸素分圧は log p_{O₂} 表示で, Cr/Cr₂O₃ 極 (-21.63, -12.04), Ta/Ta₂O₅ 極 (-24.20, -13.50), Mn/MnO 極 (-23.92, -) と Fe/FeO 極 (-14.87, -) に比較してかなり低値となっている。(3)の問題については, これらの電極と固体電解質界面の顕微鏡観察および EPMA 分析により, 接合が起きた場合でも界面での中間生成物の形成は起こらないことを確認している。(4)の問題では, いずれの電極についても平衡起電力への到達に要する時間は 1000°C で 20 min, 1400°C で 2 min 以内であり, 電極の寿命は少なくとも 50hr 以上で, 繰返し使用が可能であった。(5)については, Mn/MnO 極を除けば Cr 蒸着あるいは電解質の厚さなどについての注意を要した。

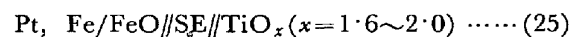
したがって, 電極の調整などに留意することにより, これらの電極を高温, 低酸素分圧用の標準極として用いることができ, チタン酸化物の平衡酸素分圧測定用の標準極として使用した。

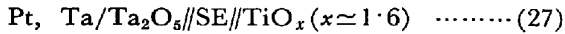
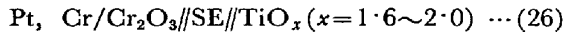
また, これらの電極は溶鋼中の酸素濃度を酸素濃淡電池により直接測定する際の標準極としても十分に使用に耐えるものと考えられる。高温における固体標準極の動作状況については FISCHER ら¹⁷⁾, FRUHAN ら⁵⁾の研究がありそれぞれ Mo/MoO₂ 極および Cr/Cr₂O₃ 極を推奨しているが, 標準極の平衡酸素分圧は起電力値から算出する酸素の活量に多大の影響をおよぼすため, 熱力学データ表²⁾より引用するにとどまらず, 標準極の ΔG_{O₂} を実測することが不可欠であろう。

4. チタン酸化物極に対する起電力測定結果

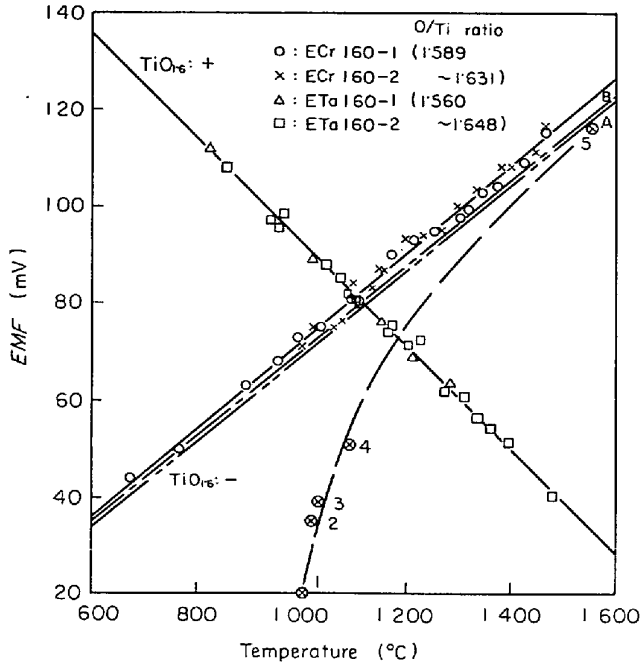
4.1 O/Ti 比>1.6 における実験結果

ここで構成した電池はつぎの3種である。





電池の構成を明示するため, Run No をつぎのように表記した. 起電力測定を表わす E のあとに標準極の元



A a line calculated from experimental results on the cells ETa160 and ECrTa.
B a line calculated from experimental results on the cells ETa160, EFeCr and EFeTa.

Fig. 7. Electromotive force for the cells; Pt, TiO_{1.6}//SE//Ta/Ta₂O₅, Pt, TiO_{1.6}//SE//Cr/Cr₂O₃, Pt.

素名さらに被測定極の O/Ti 比 (下 2 ケタまで), 最後に実験回数を表記した. たとえば (21) 式の電池で x = 1.60, 3 回目の実験の Run No は ECr160-3 となる. 実験結果を Fig. 7~Fig. 10 に示す. Fig. 7 は Cr/Cr₂O₃ 極あるいは Ta/Ta₂O₅ 極を標準極とする TiO_{1.6} 極の起電力測定結果である. 同図より O/Ti 比=1.589~1.631 あるいは 1.560~1.648 のチタン酸化物試料を用いた電池の起電力値と温度の関係は O/Ti 比が異なるにもかかわらず Cr/Cr₂O₃ 極, Ta/Ta₂O₅ 極に対する二

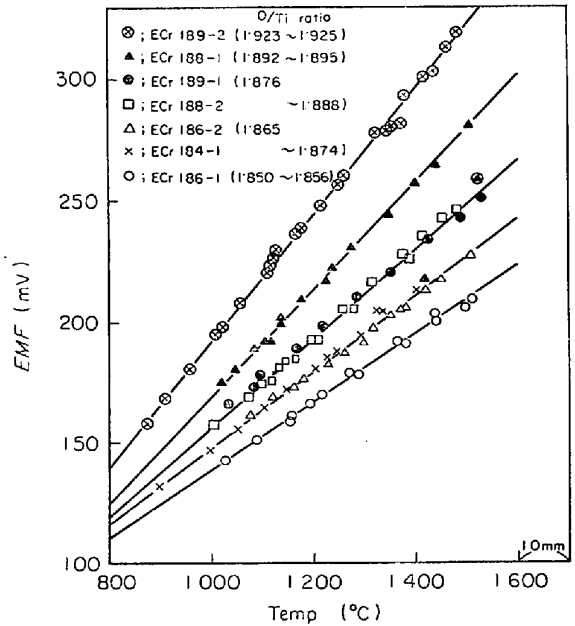


Fig. 9. Electromotive force for the cells; Pt, TiO_x//SE//Cr/Cr₂O₃, Pt (x = 1.84~1.89).

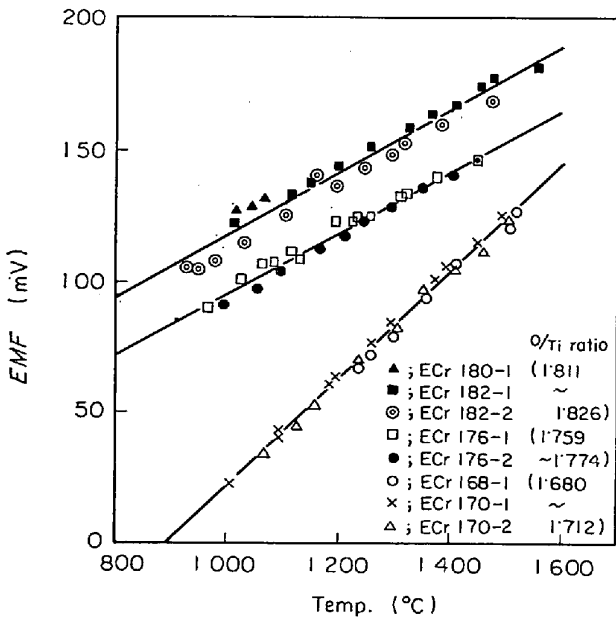


Fig. 8. Electromotive force for the cells; Pt, TiO_x//SE//Cr, Cr₂O₃, Pt (x = 1.68~1.82).

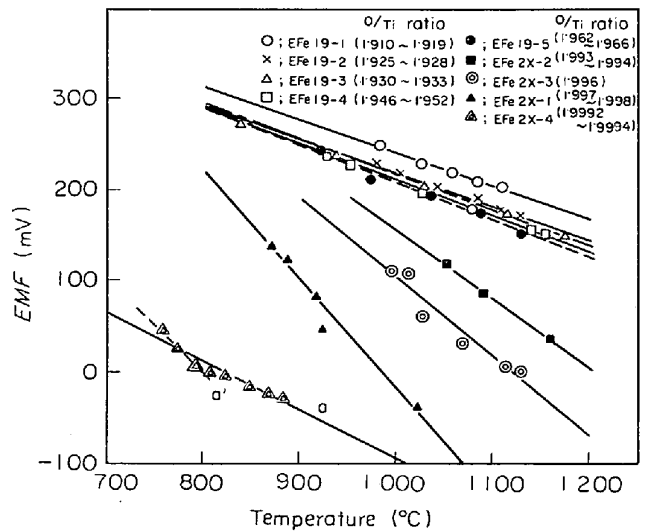


Fig. 10. Electromotive force for the cells; Pt, TiO_x//SE//Fe/FeO, Pt (x = 1.92~2.0).

本の直線 A, B により近似することができる。一方, Cr/Cr₂O₃ 極, Ta/Ta₂O₅ 極間の起電力値の温度関数表示(Fig. 5)により直線 B を Cr/Cr₂O₃ 極使用時の電池の起電力に換算することができ, これを直線 C にて示す。直線 A, C は全温度域で ±2mV の幅以内で一致し, O/Ti 比=1.560~1.648 のチタン酸化物の平衡酸素分圧は全く同一であり, この組成領域は Ti-O 系状態図上で Ti₂O₃ と Ti₃O₅ の二相共存領域に対応していると考えられる。同様の現象は O/Ti 比>1.6 のチタン酸化物に対する起電力測定においても認められた。

起電力値の経時変化は同図中に ⊗ 印にて示すように, 1000°C 経過時より 30 min 以内に直線 A とほぼ一致する。起電力測定は昇温, 降温をくり返し, 約 8hr で終了しているが, 測定時の温度変化を 5°C/min 以内とした場合には起電力値の再現性は ±2mV 以内に保持されることをあらかじめ確認している。

一方, チタン酸化物による固体電解質表面の汚染は 1450°C 以下では無視しうるが, 1500°C 以上においては顕著となるため, 1500°C 以上における測定は 10 min 以内に完了するようにした。この場合, 起電力値は 1450°C 以下の測定点の延長上にあることを確認しこれを測定点とした。また 1550°C 以上においては約 5~10 min の保持により起電力値は 10% 程度低下する。これは固体電解質チタン酸化物界面において生成された中間生成物に起因するものと考えられる。

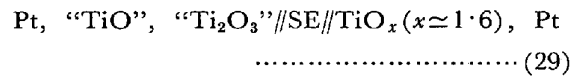
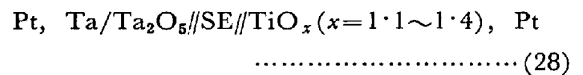
Fig. 8, Fig. 9 は O/Ti 比=1.7~1.9 のチタン酸化物に対する起電力測定結果であり, 起電力値と温度の間には直線関係が成立し, ECr160 の場合と同様に二相共存領域の存在を確認した。

Fig. 10 は O/Ti 比>1.90 のチタン酸化物に対する起電力測定結果である。標準極としては Fe/FeO 極を用いた。起電力値は温度に対して直線的变化を示すが, この場合にはチタン酸化物の組成の変動による測定誤差が大きく, EFe 2X-4 においては, 組成が還元側へ移行したためと考えられる起電力値上の屈曲点が認められた。

Fe/FeO 極を標準極として使用し, 1200°C までの測定を行なった前報の結果³⁾と本実験結果を Fe/FeO 極, Cr/Cr₂O₃ 極間の起電力換算を行なって比較すると, 前報においては起電力測定装置の入カインピーダンスが低く, チタン酸化物の焼成, 分析などについて検討の余地があつたにもかかわらず, 一部, チタン酸化物極の組成が所定の組成から隣の二相共存組成まで変化した場合を除いて ±3mV の範囲内で一致している。

4.2 O/Ti = 1.1~1.4 比における実験結果

構成した電池は,



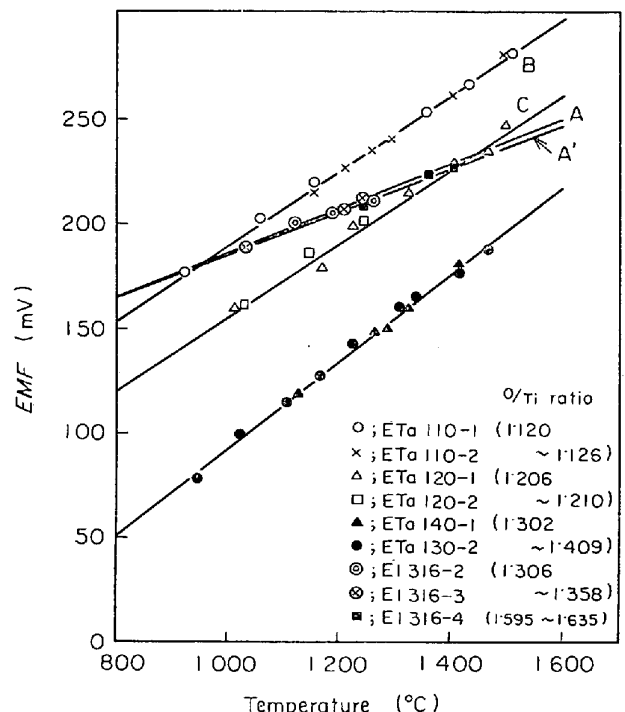
ここで "TiO", "Ti₂O₃" はたがいに平衡する組成を示し, 化学量論組成の化合物ではない。

起電力測定結果を Fig. 11 に示す。ここで E1316 は O/Ti 比が約 1.3 および 1.6 のチタン酸化物間で構成した電池である。

ETa 130-1, -2, ETa 140-1 の測定結果より O/Ti 比=1.30~1.41 においては TiO, Ti₂O₃ 相が共存し, 安定な起電力値を示すことから, O/Ti 比≈1.3 をチタン酸化物極を標準極として用いるか否か (29) を式の電池で検討した。測定結果は Fig. 11 中の直線 A で近似でき, これは前述の ETa 130-1, -2, ETa 140-1 および ETa 160-1, -2 の起電力値より算出した直線 A' と ±2 mV の範囲内で一致する。したがって, TiO_{1.3} 極は再現性の良好な標準極として動作すると考えられ, その ΔG_{O₂} としては (30) 式で示される ETa 130-1, -2 など測定結果の直線回帰式をへて (31) 式を与えた。

$$EMF(\text{mV}) = 0.207T(^{\circ}\text{K}) - 171 \pm 1.9 \dots\dots (30)$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{O}_2} = -178700 + 22.99T \dots\dots\dots (31)$$



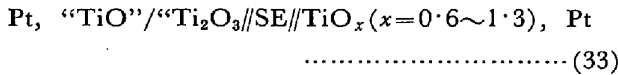
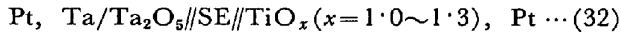
A': a line calculated from experimental results on the cells ETa130 and ETa160.

Fig. 11. Electromotive force for the cells; Pt, TiO_x//SE//Ta/Ta₂O₅, Pt (x = 1.1~1.4), Pt, TiO_{1.3}//SE//TiO_{1.6}, Pt.

O/Ti 比が 1.1, 1.2 付近のチタン酸化物試料に対する起電力測定は測定値の再現性を考慮しつつ, できるだけ短時間 (6 hr 以内) で完了するようにした. この結果, TiO 均一相領域内であるにもかかわらず, 起電力値と温度の間には直線近似が可能であり, これを Fig. 11 中の直線 B, C で示した.

4.3 O/Ti 比 < 1.1 における実験結果

構成した電池は



起電力測定結果を Fig. 12 に示す. 均一相領域内のチタン酸化物を対象とするため起電力測定は 6 hr 以内に完了するようにした. 起電力値の温度への対応はすみやかであり, 良好な再現性を示した. 起電力測定によるチタン酸化物の組成変化は O/Ti 比 $\approx 0.6, 1.0$ の試料でそれぞれ 0.10 および 0.02 以内である. Fig. 12 中の試

料の組成は実験前後の O/Ti の平均値である. チタン酸化物による固体電解の汚染は O/Ti 比 > 1.60 の試料の場合と同程度であつた.

Fig. 12 は $\text{TiO}_{1.3}$ 極を標準極とする場合の起電力と温度の関係を示すもので, $\text{Ta/Ta}_2\text{O}_5$ 極使用時には起電力値の換算を行なっている. 同図に明らかなように, TiO 均一相内のチタン酸化物を用いた (33) 式の電池の起電力の温度変化はきわめて特徴的である. すなわち O/Ti > 1.1 では直線近似が可能であるのに対し, O/Ti 比 < 1.0 では高温側ではほぼ直線により近似しうる部分に対して低温側で "Ti₂O" + "TiO" 二相共存領域に対する起電力-温度曲線 (Fig. 12 中の A) 曲線に合一する曲線 A) を接合した形状を呈する. ここで曲線 A と各曲線の交点はその組成における TiO 均一相存在領域の下限の温度を与えるものと考えられる. 一方, O/Ti 比 = 1.0 ~ 1.1 の場合には曲線の走行はこれらの中間的な挙動を示している.

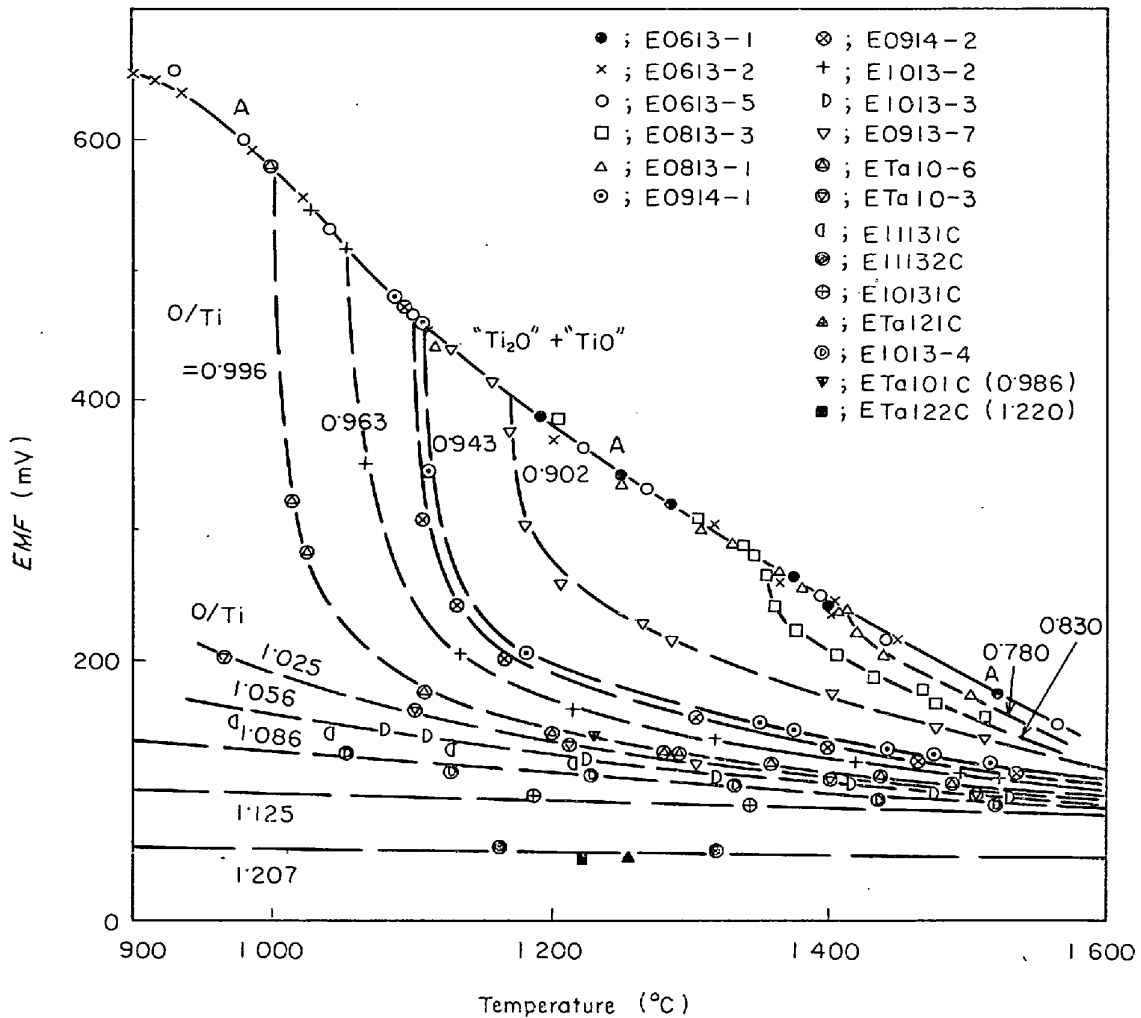


Fig. 12. Electromotive force for the cells; Pt, $\text{TiO}_x // \text{SE} // \text{TiO} / \text{Ti}_2\text{O}_3$, Pt, Pt, $\text{TiO}_x // \text{SE} // \text{Ta} / \text{Ta}_2\text{O}_5$, Pt, ($x=0.6 \sim 1.22$).

5. チタン酸化物の熱力学量

5.1 チタン酸化物中の酸素の部分モル自由エネルギー
起電力測定結果および (34) 式により, 酸素の部分モル自由エネルギーを算定した. この結果を Fig. 13 に示す.

$$\Delta \bar{G}_{O_2}(\text{チタン酸化物}) = \Delta \bar{G}_{O_2}(\text{標準極}) - 92 \cdot 264 E (\text{mV}) \dots\dots\dots (34)$$

Fig. 13 より $\Delta \bar{G}_{O_2}$ はとくに Magneli 相酸化物の組成において近接しているが, 相隣る二相共存組成に対する $\Delta \bar{G}_{O_2}$ は明瞭に分離されていることがわかる. TiO 均一相領域内の $\Delta \bar{G}_{O_2}$ は Fig. 12 と同様の挙動を示すので, 図は省略するが, 相境界の $\Delta \bar{G}_{O_2}$ の差は, 均一相領域の幅が高温になるにしたがって増大するのに反してかなりの減少傾向を示している.

5.2 チタン酸化物の平衡酸素分圧

Ti-O 系においては TiO, Ti_2O_3 相などの広い均一相領域を有する酸化物のほか, $Ti_nO_{2n-1} (n=3\sim 10)$ にて

示される Magneli 相と呼ばれる一連の酸化物相が存在しているため, 従来より報告されている酸化物の生成自由エネルギーなどによつては Ti-O 系の任意の組成における平衡酸素分圧を求めることはできない.

本研究結果をまとめて Fig. 14 に示す. 同図中で相境界については WAHLBECK らの状態図¹⁾を用い, TiO 相の Ti 側境界については 6.2 に述べる本研究結果, Ti_2O_3 相の相境界としては EJIMA らの報告²⁰⁾を採用した. また Magneli 相の相境界については均一相領域の幅は無視しうるものとした. さらに Ti_2O_3 均一相領域内の平衡酸素分圧は, 測定が困難であつたため, TiO 相に対する測定結果により 6.2 に示す方法により推定した.

O/Ti 比が 1.6 以下における部分モル量の測定は KUBACHEWSKI ら¹⁷⁾, KAMEREKE ら²¹⁾によつて行なわれているが彼らの測定結果は同図曲線 A に示すように不十分な点が多い. これは Gibbs-Duhem 積分を行なうに際して相境界などを十分考慮することができなかつたためと考えられ, O/Ti 比 ≈ 1.90 あるいは 1.70 付近にお

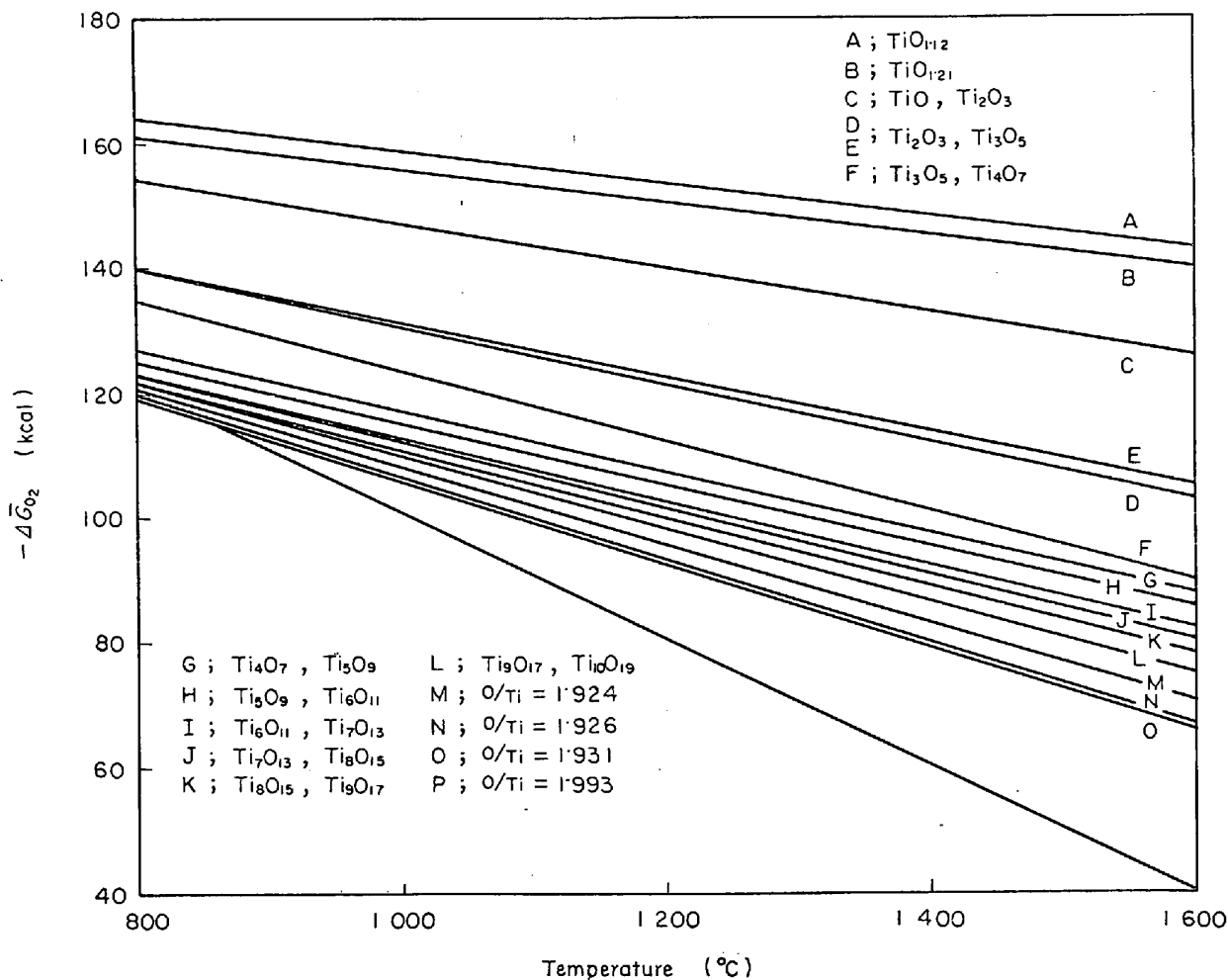


Fig. 13. Partial molar free energies of titanium oxides, O/Ti ≥ 1.12 , standard deviation in $\Delta \bar{G}_{O_2}$ evaluated is in 0.2~0.6 kcal.

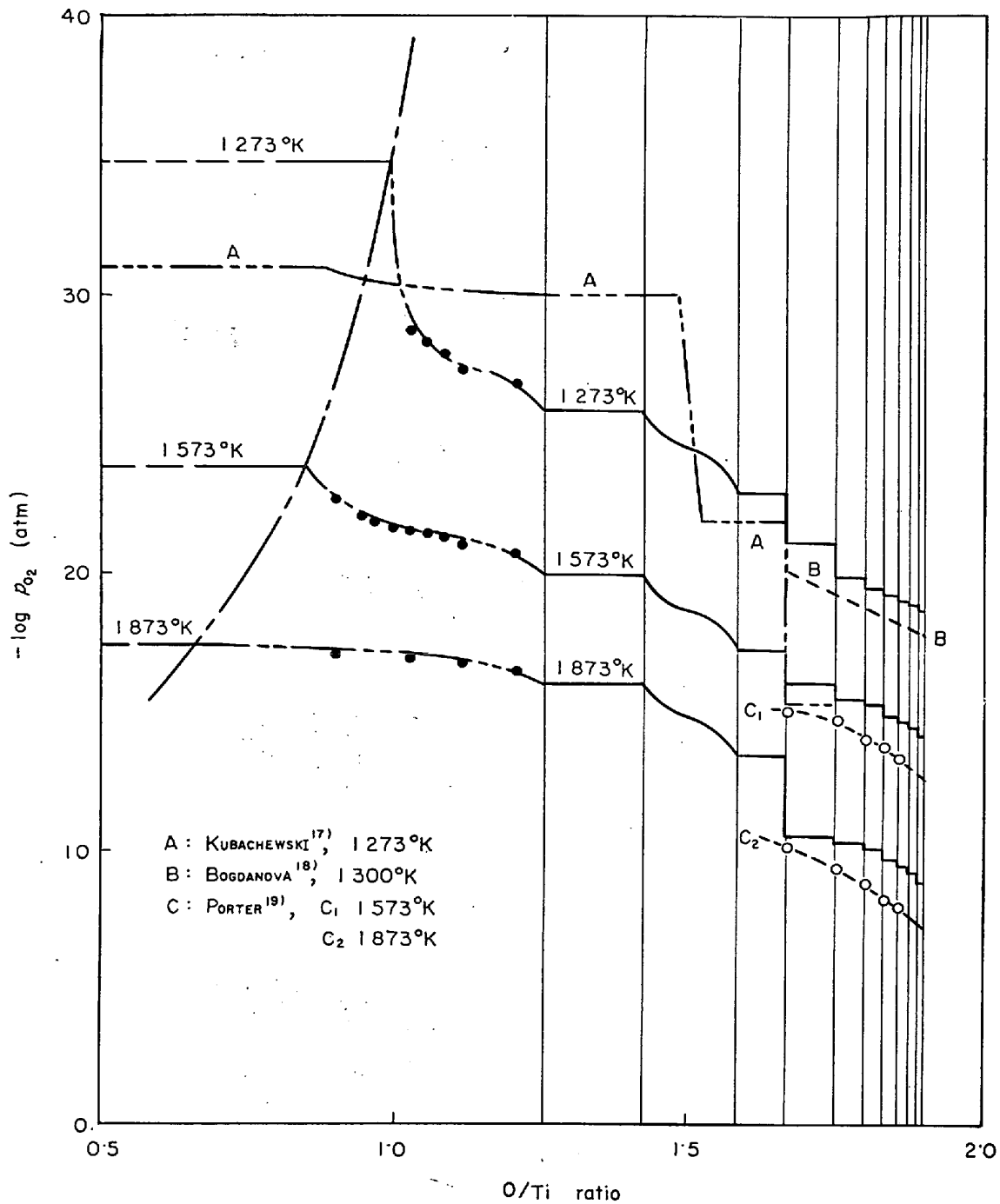


Fig. 14. p_{O_2} -composition isotherms, for Ti-O system.

ける計算値の不一致からも推測しうる。一方、O/Ti 比 >1.65 以上については共存相と平衡酸素圧の関係が不明確であつた。従来の研究結果は Fig. 14 および 15 に示すように 1000°C 付近についてのものが多い。PORTER¹⁹⁾は急冷の容易な“Strip furnace”を用い、TiO₂, Ti₂O₃を出発試料として、H₂-CO₂, CO-CO₂などの混合ガスによる酸化、還元平衡を達成させ、急冷試料のX線回折によりその組成を決定し、単一化合物について熱力学量を表示している。しかし、Ti-O系についてはこ

のような表示法には疑点があり、さらに O/Ti 比=1.875 以上においては組成変化に対応する平衡酸素圧の変化は測定できないと報告している。また平衡酸素圧の温度変化、したがって $\Delta \bar{G}_{O_2}$ のエントロピー項は本研究結果に比較してかなり大きくなっている。これに対し、BOGDANOVA ら¹⁸⁾は 1030°C におけるガス平衡実験後の急冷試料の化学分析により、混合ガスの分圧比、 p_{H_2}/p_{H_2O} に対して酸化物の平衡組成を示し、一連の Magneli 相酸化物の中に二相共存領域は認めがたいと述べている。

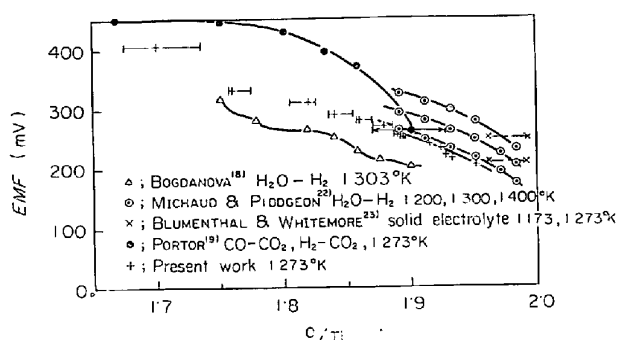


Fig. 15. Experimental results reported for the following cells; Pt, TiO_x (x=1.6~2.0) //SE//Fe/FeO, Pt, near 1300°K.

本研究においては、BOGDANOVA らの報告に反し、明りょうな二相共存領域を認めるとともに、O/Ti 比 > 1.875 においても十分な精度での測定を行なうことができた。すなわち H₂, H₂O 混合ガスとの平衡による MICHAUD ら²²⁾, MOSER ら²³⁾, ZrO₂-CaO を用いた酸素濃淡電池による BLUMENTHAL ら²⁴⁾, ThO₂-CaO を固体電解質として起電力測定およびクーロン滴定を行なつた ZADOR ら⁹⁾の報告値とほぼ同程度の起電力値を観測している。

5.3 チタン酸化物の標準生成自由エネルギー

チタン酸化物中の酸素の部分モル自由エネルギー、 $\Delta\bar{G}_{O_2}$ の測定結果を用いて、チタン酸化物の標準生成自由エネルギーを求めた。 $\Delta\bar{G}_{O_2}$ の積分は (35) 式を用い、

$$\Delta\bar{G}_f^0(x) = 1/2 \cdot N_{Ti} \int_{x_0}^x \Delta\bar{G}_{O_2} dx \dots\dots (35)$$

$\Delta\bar{G}_{O_2} - N_{O_2}/N_{Ti}$ (N はモル分率) 曲線の図上積分により行なつた。ここで、 $\Delta\bar{G}_f^0(x)$ は TiO_x の標準生成自由エネルギー、 x_0 は基準とするチタン酸化物組成を示す。計算は 1273, 1573, 1873°K について行ない、基準組成としては $x_0=1.0$ および 2.0 とし、その (TiO および TiO₂) の $\Delta\bar{G}_f^0$ としては ELLIOTT and GLEISER の集録値²⁾を用いた。

計算結果を Fig. 16 に示す。同図より、Ti-O 系酸化物の $\Delta\bar{G}_f^0$ は O/Ti 比の増加にともないほぼ直線的に減少するが、O/Ti 比 > 1.60 では減少傾向は漸減する。計算にあつて、Magneli 相酸化物の均一相領域については、6.1 に示す本実験結果を用い、均一相領域内の $\Delta\bar{G}_{O_2}$ は O/Ti 比に対して直線的に変化すると仮定しており、計算による誤差は 50 cal/1 回以内、したがつて、Ti₃O₅ 組成では最大 600 cal とみなされる。これに対し、計算結果は Ti₃O₅ の $\Delta\bar{G}_f^0$ についての ELLIOTT らの集録値²⁾と ±1 kcal 以内で一致し、Ti₂O₃ 組成への内挿値は ELLIOTT らの集録値に対して約 1 kcal 低値を示し

ている。したがつて、 $\Delta\bar{G}_{O_2}$ の測定結果を基礎として求めた $\Delta\bar{G}_f^0$ と O/Ti 比の相対的な関係、さらには $\Delta\bar{G}_f^0$ の絶対値としては 妥当な値がえられたものと考えられる。

Fig. 16 に示した $\Delta\bar{G}_f^0$ より、(36), (37) 式によりチタン酸化物の生成のエントロピー、 ΔS_f^0 およびエンタルピー、 ΔH_f^0 を求め、Fig. 17 に示す。

$$\Delta S_f^0 = -\partial\Delta\bar{G}_f^0/\partial T \dots\dots\dots (36)$$

$$\Delta H_f^0 = \Delta\bar{G}_f^0 + T\Delta S_f^0 \dots\dots\dots (37)$$

ΔH_f^0 については同図中に示すように、ARIIA ら²⁵⁾の測定値と全組成範囲について ±2 kcal 以内で一致する。これに対し、 ΔS_f^0 は TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, TiO₂ の化学量論組成における値²⁾があるのみであるが、TiO 組成

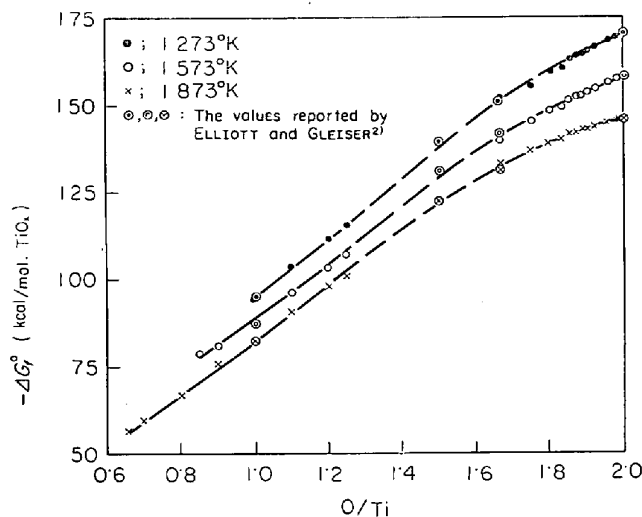


Fig. 16. Standard free energies calculated for titanium oxides at 1273, 1573, 1873°K.

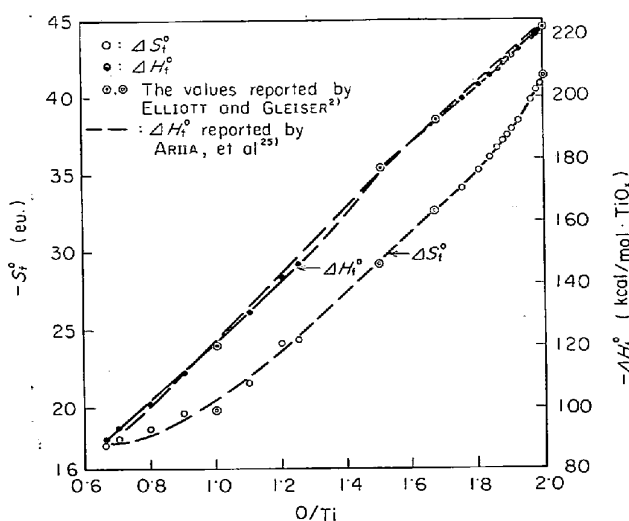


Fig. 17. Enthalpies and entropies of formation calculated for titanium oxides.

を除いて本計算結果は良好な一致を示しており, Fig. 19 中の ΔS_f^0 曲線は妥当なものと考えられる. ここで, ΔH_f^0 , ΔS_f^0 の決定精度はそれぞれ $\pm 2 \text{ kcal}$, $\pm 1 \text{ eu}$. 以内とみなされる.

5.4 ThO_2 基固体電解質中の電子伝導に関する考察

本研究における酸素分圧測定範囲は著しく低く, 1000°C において 10^{-35} atm に達する. このうち, 1000°C , 10^{-25} atm までについては Mn, MnO 極および Ta, Ta_2O_5 極を用いた起電力測定結果より算出した $\Delta \bar{G}_{\text{O}_2}$ は比熱などの熱化学データに基づく値^{14), 15)}と $\pm 100 \text{ cal}$ 以内にて一致しており, 電子伝導の存在は無視しうるものと考えられる. さらに 1600°C においては起電力測定結果の外挿値より $p_{\text{O}_2} = 10^{-14.5} \text{ atm}$ まで $t_{\text{ion}} = 1$ となることが予測され, SCHWERTFEGAR ら¹⁵⁾ FRUEHAN ら⁵⁾ の報告とほぼ一致するが, 1000°C 10^{-25} atm 以下, 1600°C , 10^{-15} atm 以下について不明の点が多く, 簡単な考察を加えた.

Fig. 18 は PATTERSON ら²⁵⁾, WIMMER ら²⁷⁾が分極法により求めた結果より算定した電子伝導度, σ_e とイオン伝導度, σ_{ion} の比の温度変化を図示したものである. ここで PATTERSON らおよび WIMMER らの測定方法はかなり異なっているが, $\sigma_e/\sigma_{\text{ion}}$ は同図上で同一直線上に存在するものと考えられる. この場合の, $\sigma_e/\sigma_{\text{ion}}$ は著者らの集録⁴⁾に示すように電子の輸率, t_e と考えてよい. したがって, Fig. 18 より 1300°C 以下においては $t_e \ll 0.01$, 1500°C 以上では測定する酸素分圧によつては $t_e > 0.01$ となることが考えられる. 一方, t_e に対する酸素分圧の影響は酸素分圧の関数として (38) 式により表示され, パラメーター, $1/n$ は酸素分圧の低下にともない 0 より徐々に増加し, 最終的には $1/4$ に達すると考えてよい. したがって, 一定酸素分圧で t_e を評価しえた場合, それ以下における t_e の変化を予測しうる.

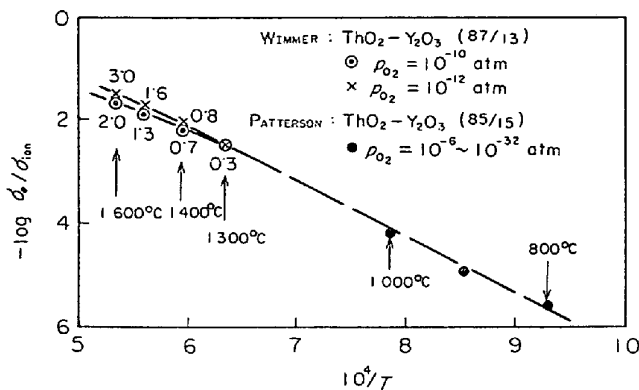


Fig. 18. An estimation of the transport number of electron in ThO_2 based solid electrolyte.

$$t_e = k \cdot (p_{\text{O}_2})^{-1/n} \quad (k \text{ は定数}) \dots\dots\dots (38)$$

WIMMER らの測定結果を用い, $\log t_e$ と $\log p_{\text{O}_2}$ の間に直線関係を仮定するとつぎのようになる.

- a) 1400°C , $p_{\text{O}_2} = 10^{-12} \text{ atm}$, $t_e = 0.008 (0.008)$
 $(1/n = 0.029) = 10^{-16} = 0.010 (0.08)$
 $= 10^{-20} = 0.014 (0.80)$
- b) 1500°C , $p_{\text{O}_2} = 10^{-12}$, $t_e = 0.016 (0.016)$
 $(1/n = 0.046) = 10^{-16} = 0.024 (0.16)$
 $= 10^{-18} = 0.030 (0.50)$

ここで, かつこ内に示した数値は $1/n = 0.25$ の場合の t_e である.

さて, 本研究における 1400°C 以上の起電力測定結果によれば, $p_{\text{O}_2} = 10^{-18} \sim 10^{-20} \text{ atm}$ 程度の $\text{TiO}_{1.1}$ の場合においても起電力と温度の直線関係は 1500°C 以上まで失われておらず, $1/n$ の値としては $1/4$ 以下, むしろ 0.046 あるいは 0.029 程度と考えるのが妥当であろう. したがって, O/Ti 比 > 1.1 における起電力測定結果に対する t_e の寄与は 2% 以下とみなしうるが, O/Ti 比 < 1.1 のチタン酸化物の場合には, とくに 1400°C 以上の高温においては測定精度の点で検討を要する.

5.5 測定精度について

起電力測定結果に寄与する因子別に測定精度を検討するとつぎのようになる.

- a) 電子伝導の寄与, O/Ti 比 ≥ 1.3 : $\pm 0.2\%$, O/Ti 比 $= 1.1 \sim 1.2$: $\pm 1.0\%$, O/Ti 比 < 1.1 : $\pm 3.0\%$
- b) O/Ti 比の変動あるいは分析誤差, TiO 均一相領域についてのみ: $\pm 2.0\%$
- c) 測温および温度調節 (偏差 $\pm 5^\circ\text{C}$): 1.0%
- d) 起電力測定 ($\% \pm \text{lmV}$): $\pm 1.0\%$

ここで, 電子伝導の寄与については 1400°C 以上についての問題と考えられるためこれを勘案した.

測定値の真値からの偏差は系統誤差が不明であるため適正な見積りは不可能であるが, 誤差は上記の因子に起因すると仮定すると真値は測定値よりつぎの範囲内にあるものと考えられる.

O/Ti 比 ≥ 1.3 : $\pm 2.2\%$, O/Ti 比 $\approx 1.1 \sim 1.2$: $\pm 3.0\%$, O/Ti 比 < 1.1 : $\pm 7.0\%$

一方, 酸素の部分モル自由エネルギーについては, 1300°C の場合つぎのようになる.

O/Ti 比 $= 1.6$: $\pm 1.0 \text{ kcal}$, O/Ti 比 $= 1.3$: $\pm 1.1 \text{ kcal}$, O/Ti 比 $= 0.6$: $\pm 3.5 \text{ kcal}$

したがって, 少なくとも O/Ti 比 > 1.1 のチタン酸化物についてはほぼ満足すべき精度での測定が行ないえたものと考えられる.

6. Ti-O 系状態図に関する二, 三の検討および TiO, Ti₂O₃ 均一相内の平衡酸素分圧

6.1 TiO 相, マグネリ相酸化物の存在領域

Ti-O 系状態図については Magneli 相の均一相領域の存在の有無, 融点, TiO, Ti₂O₃ 均一相の存在領域など, 検討を要する点が多い。

Table 1 は起電力測定前後のチタン酸化物の分析結果より推定しうる, Magneli 相酸化物の均一相領域であり均一相領域の幅はきわめて狭く, 二相共存領域の存在が明らかである。これに対し, BOGDANOVA ら¹⁸⁾ は二相共存領域の存在を否定する実験結果を与えている。この差の原因は不明であるが, 最近 ANDERSON ら²⁸⁾ は BOGDANOVA と同じく H₂-H₂O 混合ガスを用いた平衡実験により二相共存領域の存在を確認している。

また, Fig. 19 は TiO 均一相領域のチタン酸化物試料に対する起電力測定結果 (Fig. 12) より定めた TiO 均一相の Ti 側境界を示すもので, WAHLBECK らの提示した状態図¹⁾ に比較してやや Ti 側に偏っており, この

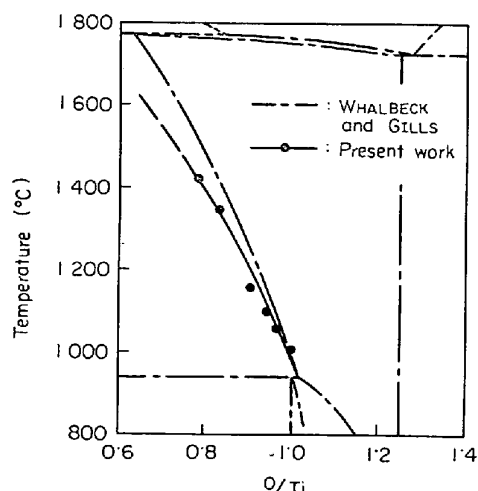


Fig. 19. Titanium rich phase limit for TiO phase determined by EMF method.

傾向は高温側で著しいことがわかる。

6.2 TiO, Ti₂O₃ 均一相内の平衡酸素分圧

TiO 均一相については従来より多くの結晶学的研究が行なわれ, 1200°C 化学量論組成においては, チタンおよび酸素の格子位置にそれぞれ 15.8% の格子欠陥があり欠陥濃度は O/Ti 比により変化することが知られているが, 熱力学的な研究は少なく, HOCH ら³⁰⁾ が ZrO₂-CaO を用いた酸素濃淡電池による “Ti”+“TiO”, “TiO”+“Ti₂O₃” の二相共存試料の平衡酸素分圧間の差を求めているにすぎない。一方, Ti₂O₃ については EJIMA ら²⁰⁾ が 1400°C 焼鈍の単結晶試料についての結晶学的研究を行ない, 均一相領域として, O/Ti 比=1.419~1.573 を与えるとともに, チタン, 酸素格子のいずれにも空孔, 侵入型イオンが存在することを示しているが熱力学的研究については報告がない。本研究においても Ti₂O₃ 極の動作が良好ではないため, 均一相領域内の測定は行なっていない。このため, TiO 相については平衡酸素分圧の変化と結晶学的数値との関連について検討し, その結果を基礎に Ti₂O₃ 均一相内の平衡酸素分圧の変化を推定した。

平衡酸素分圧と組成の関係は (39)~(41) 式で与え

$$p_{O_2}/p_{O_2}^0 = 1 + (\delta^2 \pm \delta \sqrt{\delta^2 + 4C_1^2}) / 2C_1^2 \dots (39)$$

$$[p_{O_2}/p_{O_2}^I]^{1/2} = \theta_{II}^I / (1 - \theta_{II}^I) \exp \left[\frac{2\theta_{II}^I - 1}{\theta_{II}^I} \cdot \frac{E_{II}^I}{kT} \right] \dots (40)$$

$$[p_{O_2}^{II}/p_{O_2}^I]^{1/2} = \theta_{II}^{II} / (1 - \theta_{II}^{II}) \exp \left[\frac{(2\theta_{II}^{II} - 1)E_{II}^{II}}{kT} \right] \dots (41)$$

られる。ここで(39)は化学量論組成付近, (40), (41)はそれぞれ酸素過剰, 酸素不足の場合に対応し, $p_{O_2}^0, p_{O_2}^I, p_{O_2}^{II}$ は基準の平衡酸素分圧, δ は化学量論組成からの組成のずれ (O/Ti 比), C_1 は化学量論組成での欠陥濃度, $\theta_{II}^I, \theta_{II}^{II}$ は空孔率, E_{II}^I, E_{II}^{II} は空孔間の相互作用エネルギーを示す。なお I, II なるサフィックスはそれぞれチタン, 酸素を示す。また空孔の生成エネルギー, $E_{II}^I + E_{II}^{II}$ は (42) 式により与えられる。

Table 1. Existing ranges for many titanium oxide phases.

Compound	Stoichiometric Composition	Reported existing ranges	Existing ranges estimated by authors	Remarks
Ti ₂ O ₃	1.500	1.419 < x < 1.573*	1.409 < x < 1.560	*EJIMA ら ²⁰⁾ **ANDERSON ら ²⁹⁾ ***BOGDANOVA ら ¹⁸⁾
Ti ₃ O ₅	1.667	very narrow**	1.648 < x < 1.675	
Ti ₄ O ₇	1.750	1.75 ₁ ~ 1.77 ₈ ***	1.735 < x < 1.759	
Ti ₅ O ₉	1.800	1.77 ₈ ~ 1.81 ₈ ***	1.774 < x < 1.805	
Ti ₆ O ₁₁	1.833	1.81 ₈ ~ 1.83 ₉ ***	1.826 < x < 1.836	
Ti ₇ O ₁₃	1.857	1.83 ₉ ~ 1.85 ₇ ***	1.856 < x < 1.864	
Ti ₈ O ₁₅	1.875	1.86 ₂ ~ 1.87 ₅ ***	1.874 < x < 1.876	
Ti ₉ O ₁₇	1.889	1.87 ₅ ~ 1.90***	1.888 < x < 1.892	
Ti ₁₀ O ₁₉	1.900		1.895 < x < 1.910	
TiO ₂	2.0	1.992 ~ 2.0*°	1.992 < x < 2.0	

Table 2. Defect concentrations and interaction energies between defects estimated for TiO phase.

Temp. (°K)	C_i	E_I (kcal)	E_{II} (kcal)	$E_I + E_{II}$ (kcal)
1273	0.0029	18.6	-929	20.2
1573	0.119	17.1	-47.2	13.7
1873	0.265	11.3	-4.9	1.0

$$C_i^2/(1-C_i^2) = \exp - [E_I^I + E_{II}^I + 2C_i(E_{II}^I + E_{II}^{II})]/kT \dots \dots \dots (42)$$

TiO 均一相内のチタン酸化物に対する実験結果を用いて、O/Ti=1.0において(39)式中の C_i を求めた。1200°Cにおける C_i は0.10程度となり、ANDERSONらの0.158よりやや低値を与える。TiO相の境界付近の平衡酸素分圧測定結果と(40)、(41)式を照合して E_{II} を算定し、ついで(42)式より、 $E_I^I + E_{II}^I$ を推定した。この結果をTable 2に示す。

Table 2中の数値および、Ti₂O₃相両端の平衡酸素分圧の測定結果によりTi₂O₃相内の平衡酸素分圧の変化を推定した。まず、EJIMAら²⁰⁾の報告値 $C_i = 4 \times 10^{-3}$ を用いた場合には実験結果を説明しえないため、 $C_i = 0.1$ を仮定して試算を進めた。ここでTi₂O₃中の欠陥間の相互作用エネルギーは不明であり、TiO相との構造も異なるため必ずしも妥当ではないが、Table 2中の数値により近似しうると考えた。Fig. 14に示したTi₂O₃相中の平衡酸素分圧はこの方法により求めたものである。

7. 結 語

本研究はチタン脱酸に関する平衡論的研究の基礎として、ThO₂基酸化物固溶体を固体電解質とする酸素濃淡電池により、Ti-O系のほぼ全域についてその熱力学的諸量を算出したもので、これを要約すれば、

(1) 起電力測定結果より、チタン酸化物の平衡酸素分圧、酸素の部分モル自由エネルギーを算出し、Ti-O系のほぼ全域(O/Ti比=0.6~2.0)、温度範囲800~1600°Cにおける平衡酸素分圧(あるいは酸素の部分モル自由エネルギー)組成温度図を確立した。

(2) 酸素の部分モル自由エネルギーと組成の関係を基礎に、チタン酸化物の標準生成自由エネルギーを、1273, 1573, 1873°K, O/Ti比=0.6~2.0について決定した。さらにチタン酸化物の生成のエンタルピー、エントロピーを算定した。

(3) 起電力測定結果より、O/Ti比が1.6以上における連続するMagneli相酸化物の間に二相共存領域が存在することを確認するとともに、TiO均一相のTi側

相境界の位置を定めた。

(4) 高温、低酸素分圧用標準極として、Mn/MnO, Cr/Cr₂O₃, Ta/Ta₂O₅極が安定に動作することを示した。

最後に本研究を遂行するにあたり、ご懇篤なるご指導を賜った東北大学選鉱製錬研究所齊藤恒三教授、大谷正康教授、大森康男教授、東北大学工学部不破祐教授に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) P. G. WAHLBECK and P. W. GILLS: J. Amer. Ceram. Soc., 49(1966), p. 181
- 2) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, (1963) Addison Wesley Pub., New York
- 3) K. SUZUKI and K. SANBONGI: 2nd Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Steelmaking(1969)23, Tokyo
- 4) 鈴木, 井上: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 25(1969), p. 129
- 5) R. J. FRUEHAN, I. J. MARTONIK, and E. T. TURKDOGAN: Trans. AIME, 245(1969), p. 1501
- 6) K. KIUKKOLA and C. WAGNER: J. Electrochem. Soc., 104(1957), p. 379
- 7) C. B. ALCOCK and B. C. H. STEELE: Trans. AIME, 233(1965), p. 1359
- 8) R. N. BLUEMENTHAL and D. H. WHITEMORE: J. Amer. Ceram. Soc., 44(1961), p.
- 9) S. ZADOR and C. B. ALCOCK: EMF Measurement in High Temp. System(1969), London
- 10) J. D. TRETJAKOV und H. SOHMALZIED: Berichite Bunseng., 69(1965), p. 396
- 11) Y. JEANNIN, C. MANNERSKANTZ and F. D. RICHARDSON: Trans. AIME, 227(1963), p. 300
- 12) W. I. WORREL: Proc., IAEA Symposium on Thermodynamics on Nuclear Materials and Atomic Transport. of Solids (1965), Vienna
- 13) 山村: 東北大学大学院工学研究所修士論文(1968)
- 14) S. ZADOR and C. B. ALCOCK: Electrochimica Acta., 12(1967), p. 673
- 15) K. SCHWERDTFEGAR: Trans. AIME, 239(1967), p. 1276
- 16) F. D. RICHARDSON and J. H. F. JEFFES: JISI, 163(1949), p. 397
- 17) O. KUBACHEWSKI and W. A. DENCH: J. Inst. Metals, 82(1953), p. 54
- 18) N. I. BOGDANOVA, G. P. PIROGOVSKAYA, and S. M. ARIIA: Zh. Neorg. Khim., 8(1963), p. 785
- 19) V. PORTER: Penn. State Univ., Thesis (1965)
- 20) M. E. STRAUMANIS and T. EJIMIA: Acta Cryst., 15(1962), p. 404
- 21) K. L. KAMERAK and M. SILVER: Proc. IAEA Symposium on Thermodynamics on Nuclear Materials and Atomic Transport of Solids

-
- (1965), Vienna
- 22) G. G. MICHAUD and I. M. PIDEON: Canadian Mining and Met. Bull., 57(1954), p. 187
- 23) J. B. Moser, R. N. BLUMENTHAL, and D. H. WHITEMORE: J. Amer. Ceram. Soc., 48(1962), p. 384
- 24) R. N. BLUMENTHAL and D.H. WHITEMORE: J. Electrochem. Soc., 110(1963), p. 92
- 25) S. W. ARIA and M. P. MOROZOVA: Zhur. Obshch. Khim., 28(1958), p. 3617
- 26) J. W. PATTERSON, E. C. BOGREN and R. A. RAPP: J. Electrochem. Soc., 114(1967), p. 752
- 27) J. M. WIMMER: J. Amer. Ceram. Soc., 50(1967), p. 198
- 28) J. S. ANDERSON: J. Less. Common Metals, 22 (1970), p. 217
- 29) J. S. ANDERSON: Proc. Roy. Soc., A, 185(1946), p. 69
- 30) M. HOCH, A. S. IYER, and J. NELKEN: J. Phys. Chem. Solids, 23(1962), p. 1463
-