

## 酸化物の相平衡に及ぼす不活性ガス圧の影響

沢井裕一・南口 誠\*・安富義幸\*\*

(株)日立製作所日立研究所エネルギー素子研究部無機材料グループ, 319-1292 日立市大みか町 7-1-1

\*東京工業大学大学院材料工学専攻金属物理学講座, 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

\*\*(財)ファインセラミックスセンター, 456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1

## Inert Gas Pressure Effects on Phase Stability of Oxides

Yuichi SAWAI, Makoto NANKO\* and Yoshiyuki YASUTOMI\*\*

Hitachi Res. Lab., Hitachi Ltd., 7-1-1, Omika-cho, Hitachi-shi 319-1292

\*Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

\*\*Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1, Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya-shi 456-8587

Phase stability of Y-Ba-Cu-O superconducting phases was evaluated as a function of temperature, oxygen partial pressure and total gas pressure by the hot isostatic pressing method using argon and oxygen mixtures as a surrounding atmosphere. The phase transformation temperature from  $Y_2Ba_4Cu_7O_y$  to  $YBa_2Cu_3O_8$  increased with increasing the total gas pressure, even if the oxygen partial pressure was kept constant. It indicates that the equilibrium partial pressure of a gas involving the chemical reaction changes if a solid-gas reaction is progressed under high total gas pressure. Dependence of chemical potential of the reactant gas on the inert gas pressure was thermodynamically discussed on the basis of Lewis-Randall's empirical scaling law and Ishizaki's approximation. These two approximations resembled each other at pressures less than the usual HIPing pressure.

[Received February 26, 1999; Accepted May 17, 1999]

**Key-words:** High pressure gas, Oxide, equilibrium, Fugacity, Chemical potential

## 1. 緒 言

熱間等方加圧 (hot isostatic press: HIP) 法は高温高圧ガス中, 例えば, セラミックスを焼結するなら千数百°C, 数百気圧から10000気圧のアルゴン又は窒素中で処理するものである。粉末成形体をガラスや金属のカプセルに封入したものや常圧焼結体をHIP処理することによりほぼ完全に緻密な焼結体を得られる。また, 原料粉末成形体を直接HIP処理することにより高強度・高開気孔率の多孔体を得られる<sup>1)~3)</sup>。一方, 酸素含有雰囲気下でもHIP処理できる装置も開発されており, 通常アルゴンをベースガスとし, 20%まで酸素を含有した混合ガスが使用できる (この制限は日本国内の高圧ガス法による)。この場合, 高圧の雰囲気ガスとの反応でしか得られない材料を作製することができる。熱力学的に高圧で安定な相は, ホットプレスのような機械的加圧により得ることはできず, HIP法が必要となる。高圧安定相を作製するうえでも, HIP法は有効な材料開発手段の一つである。

Y-Ba-Cu-O 系超伝導体はよく知られているが, この系には  $YBa_2Cu_3O_x$  (123相),  $Y_2Ba_4Cu_7O_y$  (247相),  $YBa_2Cu_4O_8$  (124相) のようなさまざまな超伝導相が存在する<sup>4),5)</sup>。123相及び247相は酸素欠損を有する不定比化合物であることが知られている (ここでは酸素量をそれぞれ  $x, y$  で示す)。超伝導転移温度は123相では約90 K, 124相は約80 K, 247相は約60 Kである。これら3相の安定領域はY, Ba, Cuの配合比, 温度と酸素分圧により定まると言われている。Karpinskiらは, 純酸素を雰囲気ガスとして, 同出発原料からY-Ba-Cu-O系超伝導体の酸素分圧-温度相図を作成している<sup>4)</sup>。この場合, 酸素分圧=全圧となるため, 酸素HIPの条件とは異なる。常圧又は比較的低圧における相平衡関係は, Barinの熱力学データ集<sup>6)</sup>や, JANAFの熱力学表<sup>7)</sup>などを用いて簡単に判断することができる。しかしながら気体が理想気体として扱えないような高圧条件では, 相平衡関係は必ずしも常圧における計算結果と一致するとは限らない。本研究では, 実験により求められたY-Ba-

Cu-O系超伝導体の酸素分圧-温度相図及び全圧-温度相図<sup>8)</sup>を基に, Y-Ba-Cu-O系超伝導体が高酸素分圧安定相に変態する温度の全圧による変化を明らかにし, 高温高圧雰囲気での他のセラミックスの酸化, 相変態に関して, 熱力学的に考察する。

## 2. 実 験

Y-Ba-Cu-O系酸化物の超伝導相である123相, 247相, 124相がそれぞれどのような温度, 酸素分圧, 全圧の条件で安定であるかを明らかにするため, 出発原料である  $Y_2O_3$  (信越化学工業製, reagent grade),  $BaCO_3$  (Sakai Chemical, reagent grade) 及び  $CuO$  (添川化学製, reagent grade) を, 原子数比でY:Ba:Cu=1:2:4となるように計量し, めのう乳鉢を用いてエタノール中で1.5 h 湿式混合をした。得られたスラリーを乾燥させ, 空气中950°Cで48 h 仮焼きをし, いったん冷却し粉砕した後再び空气中950°Cで48 h 仮焼きをし, 123相と  $CuO$  の均一な混合物とした。得られた123相+ $CuO$  粉末試料を直径15 mm, 厚さ3 mmの円筒状に成形し, カプセルフリーの状態に, 酸素HIP処理を行った。Y-Ba-Cu-O系超伝導体の酸素分圧-温度相図及び全圧-温度相図を作成するため, 酸素HIP処理条件は次の二通りとした。

(1) 全圧を200 MPaに固定した状態で, 酸素分圧を変化させる。

(2) 酸素分圧を10 MPaに固定した状態で, 全圧 (アルゴン分圧) を変化させる。

酸素HIP装置 (Kobelco,  $O_2$ -Professor-HIP) に試料を投入し, 炉内を雰囲気ガスで充填した後, 圧縮機により加圧をしながら, 処理温度である900~1200°Cまで400 K/hの速度で昇温した。例えば全圧  $P_{tot}=200$  MPa, 酸素分圧  $P_{O_2}=40$  MPaの条件は, アルゴン+20%酸素混合ガスを雰囲気ガスとして用い,  $P_{tot}$  を200 MPaにまで加圧することにより実現した。所定の処理温度で5 h 保持した後ヒーター電源を切り, 炉内ガスを断続的に放出することにより冷却した。高温高圧ガスを断熱



膨張させることにより、試料は処理温度から300℃前後の温度まで約 $1.2 \times 10^4$  K/h の速度で冷却された。酸素 HIP 処理における雰囲気ガスの酸素の混合比を変化させることにより、雰囲気ガスの  $P_{O_2}$  と  $P_{tot}$  を独立に制御した。

酸素 HIP 処理後の試料はめのう乳鉢で粉碎され、粉末 X 線回折法により主要な構成相を同定した。

### 3. 結 果

酸素 HIP 処理の結果、Y-Ba-Cu-O 系超伝導体の  $RT \ln p_{O_2}$ - $T$  相図及び、 $P_{tot}$ - $T$  相図が求められた。図 1 は、全圧を200 MPa に固定した条件で、雰囲気ガスの酸素濃度を調節することにより  $P_{O_2}$  を変化させて作成した、 $RT \ln p_{O_2}$ - $T$  相図である。図中、●印は123相+CuO が得られた条件、□印は124相が得られた条件、\*印は247相+CuO が得られた条件、▲は試料が溶融していたことを示す。900~1000℃程度的高温では、比較的低  $P_{O_2}$  では123相が得られるが、 $P_{O_2}$  が上昇するに従い124相が安定になる。更に高温側では、低  $P_{O_2}$  では123相が安定であり、 $P_{O_2}$  が上昇するに従い123相は247相へと変態し、更に  $P_{O_2}$  が高い条件で124相が安定になる。つまりこれら3相の間の反応は酸化・還元反応であることが示される。図 1 中の破線は Karpinski らによる結果を引用したもので、低温側の破線は124相安定領域と247相+CuO 安定領域の境界線、高温側の破線は融点を示す<sup>4)</sup>。Karpinski らの実験における雰囲気ガスは純酸素であり、 $P_{O_2}=P_{tot}$  が成立している。したがってそれぞれ本実験結果とは相変態点が100 K 程異なる。

図 2 は酸素分圧を10 MPa に固定した条件で、雰囲気ガスの酸素濃度と全圧を調節することにより  $P_{tot}$  を変化させて作成した、 $P_{tot}$ - $T$  相図である。図中の各印は図 1 と同じ意味を示す。

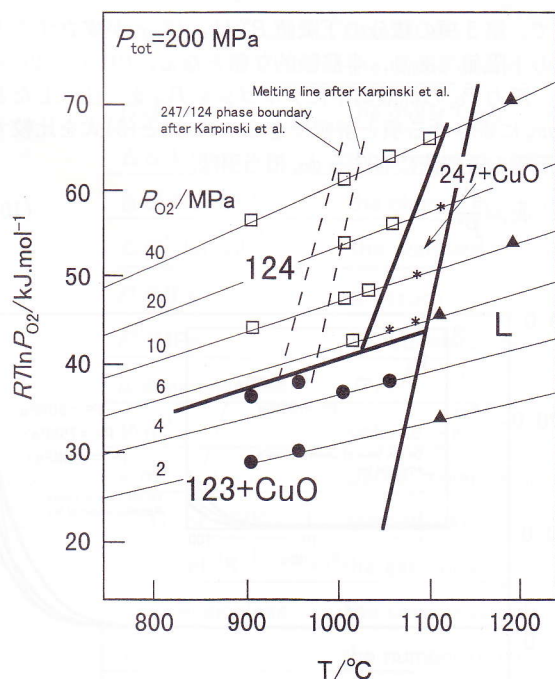


Fig. 1.  $RT \ln p_{O_2}$ - $T$  phase diagram of Y-Ba-Cu-O superconducting oxides under the fixed total gas pressure of 200 MPa. Mixing atomic ratio of Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 4. The marks □ indicate the experimentally observed 124 phase stable conditions, \* 247 phase + CuO, ● 123 phase + CuO and ▲ liquid phase. The two dashed lines are the results of Karpinski et al. under the conditions of  $P_{O_2}=P_{tot}$ , which indicate the boundary line among the 124 phase, the 247 phase + CuO and the liquid phase.

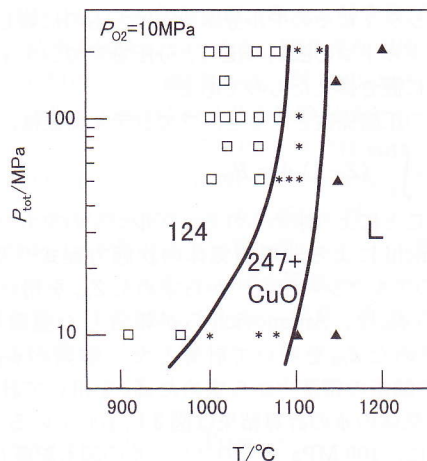
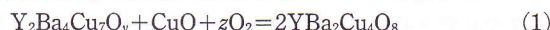


Fig. 2.  $P_{tot}$ - $T$  phase diagram of Y-Ba-Cu-O superconducting oxides under the fixed oxygen partial pressure of 10 MPa. Mixing ratio of Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 4. The marks □ indicate 124 phase stable conditions, \* 247 phase + CuO and ▲ liquid phase.

$P_{O_2}$  が固定されているにもかかわらず、 $P_{tot}$  の上昇により247相+CuO から124相に変態する温度が上昇している。両者間の反応は酸化・還元反応であることから、図 2 はアルゴン分圧  $P_{Ar}$  が酸化・還元反応の平衡  $P_{O_2}$  に影響を及ぼしていることを示唆している。

### 4. 考 察

図 1 によれば、247相が安定な条件で  $T$  を固定し、 $P_{O_2}$  を上昇させることにより124相が出現することから、247相+CuO と124相間の反応は次式で示される。



これは酸化反応であり、 $P_{Ar}$  の影響を考慮しない場合の反応の平衡条件は

$$\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2} \quad (2)$$

である。 $p_{O_2}=P_{O_2}/P^\circ$  ( $P^\circ$  は標準状態の圧力) である。一方図 2 によれば、系の  $P_{O_2}$  は10 MPa に固定されているにもかかわらず、 $P_{Ar}$  の上昇により247相が124相に変態する、つまり酸化反応が進行している。これは  $P_{O_2}$  一定の条件で、 $P_{Ar}$  の上昇により酸素の化学ポテンシャル  $\mu_{O_2}$  が上昇していることを意味し、次のように考察される。

#### 4.1 酸素フガシティの計算による説明

理想気体として取り扱えない実在気体では、ギブスエネルギーの計算に分圧ではなく、フガシティと呼ばれる熱力学的圧力を用いる。アルゴン-酸素混合ガス中の酸素の化学ポテンシャルは、フガシティ  $f_{O_2}^*$  を用いて以下のように定義される。

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^\circ + RT \ln f_{O_2}^* \quad (3)$$

ここで、純酸素のフガシティと区別する意味で、混合ガス中の酸素のフガシティは  $f_{O_2}^*$  と表した。アルゴン-酸素混合ガス中の酸素のフガシティ係数を  $\bar{\phi}_{O_2}$  とすれば、 $f_{O_2}^*$  は  $P_{O_2}$  を用いて

$$f_{O_2}^* = \bar{\phi}_{O_2} P_{O_2}$$

のように表現できる。 $\bar{\phi}_{O_2}$  上部のバーは、混合ガス中の酸素に関する部分モル量である事を強調するために付けた。HIP 処理のような高温においては純粋なガスのフガシティについてはアルゴンや窒素などは測定されているものの、混合ガスについてはほとんど測定されていないのが現状である。そこで最も簡単な近似法として Lewis-Randall の経験則を適用して混合ガスのフガシティを計算する<sup>9)</sup>。Lewis-Randall の経験則とは“混合気体中の成分  $i$  のフガシティは混合ガスがすべて気体  $i$  である



場合のフガシティにそのモル分率をかけたものに等しい” というもので、ドルトンの法則の圧力と分圧をフガシティと成分のフガシティに置き換えたものである<sup>9)</sup>。

$Z$  を気体の圧縮係数とすると、フガシティ係数は、

$$\ln \phi = \int_0^{P_{\text{tot}}} (Z-1) d \ln P_{\text{tot}} \quad (4)$$

を計算することにより求められる。アルゴンのフガシティ係数  $\phi_{\text{Ar}}$  は、Ronchi による非理想気体の状態方程式<sup>10)</sup> 及び、100 MPa までのアルゴンの密度<sup>11)</sup> から求めた  $Z_{\text{Ar}}$  を用いて計算した。窒素の  $\phi_{\text{N}_2}$  は、Antanovich らが報告した窒素のモル体積<sup>12)</sup> から求めた  $Z_{\text{N}_2}$  を用いて計算した。酸素の  $\phi_{\text{O}_2}$  は、100 MPa までの酸素の密度<sup>11)</sup> から求めた  $Z_{\text{O}_2}$  を用いて計算した。それぞれの気体の  $\phi$  の計算結果は図 3 に示している。 $\phi_{\text{O}_2}$  に関しては図中に、100 MPa までのスケールの図も記載している。

1000 K, 100 MPa における  $\phi$  は、アルゴンや酸素ではおよそ 1.3、窒素では 1.4 となる。通常の HIP 装置の最高到達圧力である 200 MPa での  $\phi$  の値は、アルゴンではおよそ 1.7、窒素では 2 に、10000 MPa に至っては、 $\phi$  はアルゴンでは 14、窒素では 30 近くに達する。つまり、アルゴン+20%酸素混合ガスを 100 MPa まで加圧した場合、理想的には  $P_{\text{O}_2}=20$  MPa であるが、図 3 によれば  $\phi_{\text{O}_2}$  は 1.3 程度となり、 $f_{\text{O}_2}^*$  は  $100 \times 1.3 \times 0.2 = 26$  MPa 程度となる。このような理由で、図 2 に示すように  $T$  一定の条件にて  $P_{\text{Ar}}$  が上昇すれば高酸素分圧安定相 (124 相) が出現すると考えられる。

ところが上記理論では、高圧における気体の密度やモル体積のような、圧縮係数に関する実測データが必要なうえ計算もまた複雑となる。

#### 4.2 近似法

石崎による近似法によれば、気体の圧縮係数のような実測データを必要とせず、高圧における平衡計算が可能となる。HIP 処理中の化学反応を考える場合、アルゴン+20%酸素混合ガスが数千気圧にまで加圧されたとき、理想気体としての取り扱いではできないため、(2)式はそのまま適用できない。HIP 処理容器内の混合ガス全体のギブスエネルギーを  $G_{\text{tot}}$  (kJ)、系全体の体積を  $V$  (m<sup>3</sup>) とすると、熱力学により酸素の部分モル体積  $\bar{v}_{\text{O}_2}$  (m<sup>3</sup>/mol) は、

$$\bar{v}_{\text{O}_2} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_{\text{O}_2}} \right)_{P_{\text{tot}}, T} = \left( \frac{\partial}{\partial n_{\text{O}_2}} \left( \frac{\partial G_{\text{tot}}}{\partial P_{\text{tot}}} \right)_T \right)_{P_{\text{tot}}, T}$$

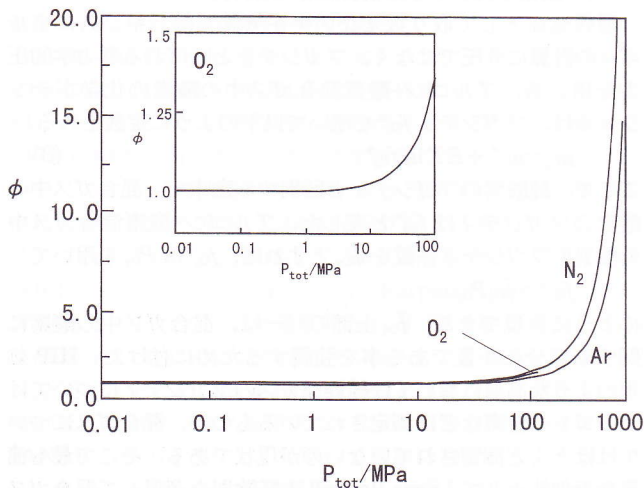


Fig. 3. The coefficient of fugacity as a function of the total gas pressure for argon, oxygen and nitrogen.

$$= \left( \frac{\partial}{\partial P_{\text{tot}}} \left( \frac{\partial G_{\text{tot}}}{\partial n_{\text{O}_2}} \right)_{P_{\text{tot}}, T} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu_{\text{O}_2}}{\partial P_{\text{tot}}} \right)_T \quad (5)$$

つまり

$$d\mu_{\text{O}_2} = \bar{v}_{\text{O}_2} dP_{\text{tot}} \quad (6)$$

が得られる。 $P_{\text{tot}}$  は全圧を表す。非理想混合ガスにおける酸素のギブズエネルギーを考える際、アルゴンなど他の成分の影響を受けることを考える必要があるので  $\mu_{\text{O}_2}$  を用いる。(5)式により  $\mu_{\text{O}_2}$  の圧力依存項  $\bar{v} dP$  の  $\bar{v}$  には酸素の部分モル体積  $\bar{v}_{\text{O}_2}$  を、 $P$  には全圧  $P_{\text{tot}}$  を用いる。(6)式の積分計算を可能にするため、以下のようにして  $\bar{v}_{\text{O}_2}$  を  $P_{\text{tot}}$  の関数として表現する。HIP 処理条件のように混合ガスの圧力が数千気圧程度になると、気体分子 1 個が占める容積は他の分子の存在によって著しく小さくなると考えられる。そこで石崎は HIP 処理条件においては混合ガスの成分それぞれのモル体積に関して、

$$n_{\text{O}_2} \bar{v}_{\text{O}_2} + n_{\text{Ar}} \bar{v}_{\text{Ar}} = V \quad (7)$$

と仮定した<sup>13)</sup>。酸素とアルゴンは分子量や三重点が近く、モル体積も同程度であるので  $\bar{v}_{\text{O}_2} = \bar{v}_{\text{Ar}}$  とすれば、 $(n_{\text{O}_2} + n_{\text{Ar}}) \bar{v}_{\text{O}_2} = V$  となる。 $V$  と  $P_{\text{tot}}$  の関係には理想気体の状態方程式、 $P_{\text{tot}} V = (n_{\text{O}_2} + n_{\text{Ar}}) RT$  を適用して、HIP 条件では近似的に

$$\bar{v}_{\text{O}_2} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_{\text{O}_2}} \right)_{P_{\text{tot}}, T} = \frac{RT}{P_{\text{tot}}} \quad (8)$$

となる。酸素含有高温高圧ガス中の酸素の部分モル体積  $\bar{v}_{\text{O}_2}$  は、(7)式が仮定できる条件では全圧に依存し、近似的に(8)式で与えられるという結果になる。そこで、高圧ガス下での酸化反応の平衡条件は(6)式と(7)式から次式のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \mu_{\text{O}_2} &= \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + RT \int_{P^{\circ}}^{P_{\text{O}_2}} \frac{dP_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}} + RT \int_{P^{\circ}}^{P_{\text{tot}}} \frac{dP_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}} \\ &= \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + RT \ln p_{\text{O}_2} + RT \ln \frac{P_{\text{tot}}}{P^{\circ}} \end{aligned} \quad (9)$$

ここで、第 3 項の積分の下限値  $P^{\circ}$  は、(7)式が成立する圧力範囲の下限値であり、半経験的な値となる。(9)式右辺の第 3 項は、圧力  $P_{\text{O}_2}$  の純酸素中にアルゴンを  $P_{\text{tot}}$  まで注入したときに、 $\mu_{\text{O}_2}$  に寄与する項と解釈できる。(9)式と(3)式を比較すれば、石崎の近似法における  $\phi_{\text{O}_2}$  相当項は、

$$\bar{\phi}_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{tot}}}{P^{\circ}} \quad (10)$$

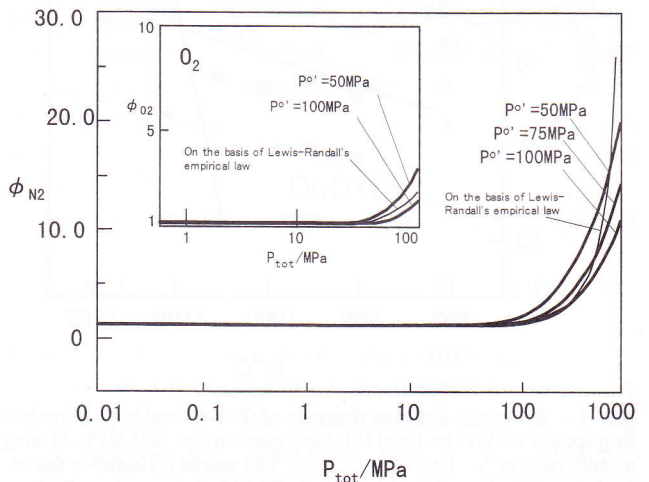


Fig. 4. Comparison of the coefficients of fugacity calculated on the basis of Lewis-Randall's empirical scaling law and Ishizaki's approximation. The two approximations resembled each other at the pressures less than 200 MPa.



となる。  $P''$  の物理的な意味は次のようである。混合ガスが理想気体として扱える圧力範囲では  $P_{\text{tot}}$  の増加は  $\mu_{\text{O}_2}$  に寄与せず、  $P_{\text{tot}}$  が  $P''$  を超える条件では  $P_{\text{tot}}$  の増加は  $\mu_{\text{O}_2}$  に寄与し、  $P''$  から考えている  $P_{\text{tot}}$  までの(6)式の積分がその寄与となる。すなわち  $P''$  は、気体分子同士の相互作用が無視できなくなる圧力の下限值と解釈ができる。数式等による厳密な定義はできないが、図3を参照すれば、1000 Kにおけるアルゴンや窒素、酸素では、50 MPa程度の圧力から理想気体 ( $\phi=1$ ) からずれ始める。したがって(10)式の  $P''$  は、50 MPa から100 MPa程度が適当であると考えられる。1000 Kにおいて、気体の圧縮係数を用いて計算した  $\phi$  及び、(10)式において  $P''$  を

50~100 MPa とした場合の  $\phi$  相当項を、酸素及び窒素について計算した結果を図4にまとめる。HIP 条件程度の圧力範囲、すなわち200 MPa 以下の範囲では、  $P''$  を75 MPa程度とすると、石崎の近似と Lewis-Randall の経験則はよく一致する。例えば(10)式において  $P''$  を75 MPa とすれば  $\bar{\phi}_{\text{O}_2}$  は1.3程度となり、  $f_{\text{O}_2}^*$  は  $100 \times 1.3 \times 0.2 = 26$  MPa程度となる。

理想気体近似が適用できない実在気体に対して用いるフガシティは、高圧ガスを取り扱う化学工学において非常に発展しており、低温高圧ガスに関するデータが蓄積されている。しかし、HIP 処理条件における混合ガス中の酸素や窒素の熱力学データは実験的に求められていない。したがって、現状では混合ガ

Table 1. Equilibrium Conditions of Oxidation Reaction under High Gas Pressure

approximations	partial molar volume of oxygen	equilibrium condition of oxidation reaction	characteristics
equation of state of ideal gas	$n_{\text{O}_2} v_{\text{O}_2} = n_{\text{Ar}} v_{\text{Ar}} = V$	$\Delta G^\circ = RT \ln p_{\text{O}_2}$	the total gas pressure effect is neglected
Ishizaki's approximation	$n_{\text{O}_2} v_{\text{O}_2} + n_{\text{Ar}} v_{\text{Ar}} = V$	$\Delta G^\circ = RT \ln p_{\text{O}_2} + RT \ln \frac{P_{\text{tot}}}{P''}$	compressibility factor is not necessary for calculation, fairly good approximation
equation of state of real gas	$\bar{v}_{\text{O}_2} = \frac{Z_{\text{O}_2} RT}{P_{\text{tot}}}$	$\Delta G^\circ = RT \ln p_{\text{O}_2} + RT \ln \phi_{\text{O}_2}$	compressibility factor is necessary for calculation

Table 2. Nomenclatures

$G/\text{kJmol}^{-1}$	the Gibbs energy per mole of the system
$G^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	the molar Gibbs energy in the standard state
$\Delta G/\text{kJmol}^{-1}$	the change in $G$ due to a specified change in the state of the system
$\Delta G^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	the change in standard Gibbs energy
$\Delta G_f^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	the standard Gibbs energy of formation
$P/\text{MPa}$	pressure
$P^\circ/\text{MPa}$	the standard pressure(101325Pa)
$p/\text{dimensionless}$	$P/P^\circ$
$V/\text{m}^3$	volume
$v/\text{m}^3$	partial molar volume
$T/^\circ\text{C}$ or $T/\text{K}$	temperature
$R/\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	the gas constant
$Z/\text{dimensionless}$	the compressibility factor
$n/\text{mol}$	the number of moles
$\mu^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	the chemical potential in the standard state
$\mu/\text{kJmol}^{-1}$	the chemical potential
$F/\text{MPa}$	fugacity
$f/\text{dimensionless}$	$F/F^\circ$
$\phi/\text{dimensionless}$	fugacity coefficient

スの成分ガスのフガシティは近似的に求めることしかできない。石崎の近似法は、HIP 条件程度の高圧ガス中での相平衡を推測するうえで、反応に関与する気体の圧縮係数を必要としない簡単な近似法として有効であり、新規な高圧相を推測するうえで必要な手段であると考えられる。表 1 に、高圧混合ガス中での酸素の化学ポテンシャルを推測する各方法をまとめる。表 2 には、本報で用いた記号の説明をまとめる。

### 5. 結 論

高温、高圧酸素+アルゴン混合ガス中での相平衡に関し、酸化反応に及ぼすアルゴン圧の影響を検討した。高圧アルゴンは酸素の化学ポテンシャルを上昇させ、その結果、酸素分圧一定の条件ではアルゴン圧の上昇に伴い、酸化相がより安定になることが示された。

(1) Y-Ba-Cu-O 系超伝導体では、123相、247相、124相の順で高酸素分圧安定相となるが、温度、酸素分圧一定条件(1000°C前後、 $P_{O_2}=10$  MPa)にてアルゴン圧のみを上昇させることにより、247相が124相に変態することが確認され、酸化反応に及ぼすアルゴン圧の影響が示された。

(2) 酸素含有高圧ガス中の酸素の化学ポテンシャルを計算する近似式、

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^{\circ} + RT \ln p_{O_2} + RT \ln \frac{P_{tot}}{P^{\circ}}$$

において  $P^{\circ}$  を 75 MPa 程度とすると、Lewis-Randall の経験則と同等の近似が得られる。これは HIP 条件程度の高圧ガス中での相平衡を推測するうえで有効である。

謝 辞 本研究は通商産業省工業技術院産業科学技術研究開発制度「シナジーセラミックスの研究開発」の一環として、ファインセラミックス技術研究組合が新エネルギー・産業技術総合開

発機構により委託を受け、シナジーセラミックス研究体に所属する著者らによって行われたものである(著者の沢井裕一、安富義幸はシナジーセラミックス研究体に所属している)。

また本論文をまとめるに当たり、名古屋大学・平野眞一教授の多大なご協力を賜ったことに感謝致します。

### 文 献

- 1) K. Ishizaki, A. Takata and S. Okada, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikkusu Ronbunshi)*, **98**, 533-40 (1990) [in Japanese].
- 2) M. Nanko, K. Ishizaki and T. Fujikawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2437-42 (1994).
- 3) K. Ishizaki, S. Komarneri and M. Nanko, "Porous Materials," Kluwer Science Publications, Dordrecht, The Netherlands (1998) pp. 56-64.
- 4) J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Kaldis, B. Bucher and E. Jilek, *Physica C*, **157**, 449-57 (1989).
- 5) D. E. Morris, A. G. Markelz, B. Fayn and J. H. Nickel, *Physica C*, **168**, 153-58 (1990).
- 6) I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances, 2nd ed.," VCH, Weinheim, Germany (1995).
- 7) M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud, "JANAF Thermochemical Tables, Third ed.," American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Bureau of Standards (1985).
- 8) Y. Sawai, K. Ishizaki, M. Takata and Y. Narukawa, *Physica C*, **176**, 147-50 (1991).
- 9) K. Kojima, "Kagaku Gijutusha no Tameno Netsurikigaku," Baifu-kan (1996) p. 158.  
小島和夫, "化学技術者のための熱力学(改訂版)", 培風館(1996) p. 158.
- 10) C. Ronchi, *J. Nucl. Mater.*, **96**, 314-28 (1981).
- 11) Nihon Netsu-Bussei Gakkai Hen, "Netsu-Bussei Hando Bukku," Yokendo (1990) pp. 45-54.  
日本熱物性学会編, "熱物性ハンドブック", 養賢堂 (1990) pp. 45-54.
- 12) A. A. Antanovich, M. A. Plotnikov and G. Ya. Savelev, *Zh. Prikl. Mekh. Fiz.*, **10**, 99-108 (1969).
- 13) K. Ishizaki, *Acta Metall. Mater.*, **38**, 2059-66 (1990).