フェライトの熱力学

関根啓一・山口 喬

(慶応義塾大学 工学部 応用化学科)

(1979 年 2 月 1 日受付)

Thermodynamics of Ferrite Systems

Keiichi SEKINE and Takashi YAMAGUCHI

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University, Yokohama-shi 223)

[Received February 1, 1979]

Key-words : Thermodynamics, Spinel, Ferrite, Phase relation, Solid solution, Activity

1. 緒 言

スピネル型フェライト MFe_2O_4 ($M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$) 及びその固溶体が磁性材料としての地位を確保したのは 1950 年代のことであるが、フェライトの基礎研究も盛んに行われ、近年になってようやくフェライトの熱力学値や $M-Fe-O$ 3 元系の化学平衡に関して、かなりのデータが蓄積されるに至った。

本稿はこれまでの研究を基にして、フェライトの熱力学値を集成し、 $M-Fe-O$ 3 元系の相関係、スピネル固溶体の性質を考察したものである。

2. フェライトの熱力学

2.1 フェライトの熱力学的安定性

フェライトの高温における状態は、温度及び気圏の酸素分圧によって決まる。 MFe_2O_4 の解離に伴う相関係については後に詳述するが、解離の第 1 段階は Fe^{3+} の一部の還元によるマグネタイトの生成である。いま各成分間に固溶体が生成しないと仮定すると、解離の第 1 段階は次のようになる。

上式から、平衡酸素圧 $p_{(O_2)}^*$ はフェライトの安定性を示す尺度となる。 $p_{(O_2)}$ はフェライトの生成自由エネルギーによって決まる。

(1)~(3) 式の自由エネルギー変化をそれぞれ ΔG_1 , ΔG_2 及び ΔG_f とすると、 $\Delta G_1 = \Delta G_2 - 3\Delta G_f$ であるから、

$$\log p_{(O_2)} = \log p_{(O_2)}^* + 1.31 \Delta G_f / T \quad (4)$$

ΔG_f は一般に負であるから、 Fe_2O_3 のマグネタイトへの解離はフェライトの生成によって起こりにくくなる。各成分間に固溶体を生成するときも同じように扱われる¹⁾。ここに一例をあげたように、ある与えられた温度と気圏の酸素分圧下で高温におけるフェライトの状態を知るには、フェライトの生成自由エネルギー及び固溶体の熱力学性質を知る必要がある。

2.2 フェライトの熱力学値の測定方法

フェライトの熱力学値の測定法としては、(1) 熱量計を用いる方法、(2) ガス平衡法、(3) 起電力法がある。各方法については、O. Kubaschewski²⁾ が詳しくまとめている。

2.2.1 熱量計を用いる方法

熱量計を用いた測定としては、スピネル構造を有する酸化物の生成エンタルピーを溶融酸化物 $9PbO \cdot 3CdO \cdot 4B_2O_3$ を用いて求めた Kleppa³⁾ や、 Mg, Mn, Zn, Cu フェライト^{4)~6)} の生成エンタルピーを $H_2SO_4-H_3PO_4$ 溶液への溶解熱から求めた Khomyakov などの実験結果がある。Kleppa によれば、酸に溶けなかったような酸化物でも、適当な組成の溶融酸化物を用いると、速く溶解する。また、溶媒と溶質の性質が似ているために、熱量計の溶媒として使われる溶融酸化物中への試料酸化物の溶解エンタルピーは、酸を溶媒として用いたときと比較すると数値的にかなり小さい。したがって溶融酸化物法による高温熱量測定の精度はよくなっている。このような方法において、熱効果が非常に小さいときや、反応が非常に遅いときなどには、かくはん熱の効果を考慮する必要がある。

2.2.2 ガス平衡法

* $p_{(O_2)}$ と書くべきであるが、誤解のおそれのないときは本文中に限り、以下 $p_{(O_2)}$ と書き、添字の O_2 を省略する。

ガス平衡法には、試料酸化物を循環する混合ガス (H_2/H_2O , CO/CO_2 など) ふん囲気内で一定温度に保ち、平衡が達成された後に気相と試料の分析を行う方法と、温度を連続的に変化させて、既知の組成の酸化物試料の重量分析を連続的に行う方法がある。これらの測定においては、試料が完全に平衡状態になっていることを確認しなければならない。試料中の金属成分の揮散がある場合には、凝縮相の組成の決定がむずかしくなる。

フェライトの熱力学的性質をガス平衡法により測定した例としては、 CO_2/CO 混合ガスによる $Mg-Fe-O$ 系⁹⁾, $Cu-Fe-O$ 系^{10), 11)}, $Mn-Fe-O$ 系^{12), 13)}, 及び H_2/H_2O 混合ガスによる Mg ¹⁵⁾, Mn ¹⁶⁾, Ni ¹⁷⁾, Cu ¹⁸⁾ 及び Zn ¹⁹⁾ フェライトがある。重量分析法では、小野らによる $Ni-Fe-O$ 系²⁰⁾, 及び $Mn-Fe-O$ 系²¹⁾ についての測定, Muan による $Co_3O_4-Mn_3O_4$ 系²²⁾ についての測定がある。この方法では、重量変化は酸化・還元による試料中の酸素含有量の増加・減少のみによると仮定している。自由エネルギー変化は平衡酸素圧から計算される。

2.2.3 起電力法

固体電解質を用いた起電力法については Wagner²³⁾ が詳しく述べている。Tretjakow^{24), 25)} は固体電解質を用いた起電力法によりフェライト相の標準生成自由エネルギーを測定している。 $Fe_3O_4-CoFe_2O_4$ 固溶体については Carter²⁶⁾ の、また、 $Fe_3O_4-ZnFe_2O_4$ 固溶体については片山²⁷⁾ の研究がある。

一般に、ジルコニア固体電解質を用いた酸素濃淡電池を構成して起電力を測定し、これから自由エネルギー変化を求める。

2.3 フェライトの熱力学値とその結晶化学的考察

フェライトの生成自由エネルギー ΔG_f は、 ΔH_{298} , ΔS_{298} 及び Δc_p が分っていれば次式から求めることができる。

$$\Delta G_f = \Delta H_T - T\Delta S_T \tag{5}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta c_p dT \tag{6}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \tag{7}$$

一般に、比熱は温度の関数として表される。フェライト、及びフェライト構成酸化物の比熱データを表 1, 2 に示す。酸化物からのフェライトの生成反応における Δc_p は表 1 と 2 の * 印のついたデータから求め表 3 に示した。ある温度において測定された ΔG_f , ΔH_T 及び ΔS_T から求めた 298 K における値を表 4 に示した。計算に際しては、測定温度まで比熱データが使用できるものと仮定した。表 4 の * 印のデータと比熱データを用いて、フェライト生成反応、 $MO + Fe_2O_3 = MFe_2O_4$ の ΔH , ΔS 及び ΔG_f を温度の関数として求めたものが、図 1~3 である。この反応は固体の付加反応であるから、 ΔS_{298}

Table 1. Specific heat of ferrites.
 $c_p = a + bT + cT^{-2}$ cal/mol·deg

Ferrite	<i>a</i>	<i>b</i> ·10 ³	<i>c</i> ·10 ⁻⁵	Temperature (K)	Reference
Fe ₃ O ₄	43.40	16.80	-12.88	298~1473	28) *
	21.88	48.2	—	298~900	2)
	48.00	—	—	900~1800	
NiFe ₂ O ₄	43.01	9.90	-10.72	298~1473	28) *
	40.5	—	—	500~1000	2)
CoFe ₂ O ₄	50.80	5.047	-5.874	298~1473	28) *
	31.5	33.8	—	400~770	2)
	49.0	—	—	793~880	
ZnFe ₂ O ₄	49.9	24.002	-27.40	298~1473	28) *
	34.3	13.3	—	400~1000	2)
	30.81	13.90	—	298~1000	29)
MgFe ₂ O ₄	43.3	13.7	-8.98	298~900	30) *
	21.06	49.61	—	298~600	29)
	45.41	—	—	600~1000	
	25.67	13.58	—	1000~1500	
MnFe ₂ O ₄	27.29	25.60	—	298~1000	29) *
CuFe ₂ O ₄	33.01	1.363	-1.443	298~1473	28) *

Table 2. Specific heat of constituent metal oxides of ferrites.
 $c_p = a + bT + cT^{-2}$ cal/mol·deg

Oxide	<i>a</i>	<i>b</i> ·10 ³	<i>c</i> ·10 ⁻⁵	Temperature (K)	Reference
FeO	12.38	1.62	-0.38	298~1200	31) *
Fe _{0.947} O	11.66	2.00	-0.76	298~1500	2)
CoO	11.54	2.04	-0.4	298~1800	2) *
ZnO	11.71	1.22	-2.18	298~1600	31) *
NiO	8.80	6.00	—	298~1400	31) *
	-4.99	37.58	3.89	298~525	2)
	13.88	—	—	525~565	
	11.18	2.02	—	565~1800	
CuO	9.27	4.80	—	298~1250	31) *
MgO	10.18	1.74	-1.48	298~2100	31) *
MnO	11.11	1.94	-0.88	298~1800	31) *
Fe ₂ O ₃	23.36	17.24	-3.08	298~1100	31) *
	23.49	18.6	-3.55	298~950	2)
	36.0	—	—	950~1050	
	31.70	1.76	—	1050~1750	

及び Δc_p は小さいと考えられるが、表 3 と 4 を見ると必ずしも無視できないことが分る。

フェライト生成反応において反応成分の一つである MO 酸化物は、ZnO がウルツァイト型、CuO がひずんだ NaCl 型であるほか、MgO, CoO, FeO, MnO, NiO などは NaCl 型である。Mg²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ は tetrahedral site preference を有している²⁸⁾ が、MO 酸化物として存在する場合には、octahedral site を占める。これは陽イオン配位数の大きい NaCl 型構造の方がウルツァイト型構造よりエネルギー的に得だからであるが、Zn²⁺ の場合は tetrahedral site preference がかなり強いので、ウルツァイト構造のほうがエネルギー的に

Fig. 1. Standard enthalpy changes for ferrite formation.

Fig. 2. Standard entropy changes for ferrite formation.

Fig. 3. Standard free energy changes for ferrite formation.

Table 3. Δc_p in the ferrite formation
 $MO + Fe_2O_3 = MFe_2O_4$.
 $\Delta c_p = a + bT + cT^{-2}$ cal/mol·deg

Ferrite	<i>a</i>	<i>b</i> ·10 ³	<i>c</i> ·10 ⁻⁵	Temperature (K)
Fe ₃ O ₄	7.66	- 2.06	- 9.42	298~1100
NiFe ₂ O ₄	10.85	+13.34	- 7.64	298~1100
CoFe ₂ O ₄	15.90	-14.23	- 3.19	298~1100
ZnFe ₂ O ₄	14.83	+ 5.54	-22.14	298~1100
MgFe ₂ O ₄	9.76	- 5.28	- 4.42	298~ 900
MnFe ₂ O ₄	-7.18	+ 6.42	+ 3.96	298~1100
CuFe ₂ O ₄	0.38	-20.68	+ 1.64	298~1100

安定となる。また Ni²⁺, Cu²⁺ は octahedral site preference が強い。フェライト生成反応におけるエンタルピー変化とフェライト構成 2 価イオンの site preference の関係を考えてみた (図 4)。octahedral site preference の強い Cu²⁺, Ni²⁺ では, ΔH_{298} は正の値で, tetrahedral site preference の強いイオンでは ΔH_{298} は負の値であることが分る。 ΔH_{298} を決める因子としては, (a) マデルングエネルギー, (b) ボルンの反発ポテンシャル, (c) カチオン分布の秩序化エネルギー, (d) site preference energy, (e) 陰イオンの分極エネルギー, などがあるが, このうちで (d) と (e) が大きな役割を果たしているように思われる²⁷⁾。図 4 の結果は, フェライト生成反応においては, M²⁺ の site preference が特にエンタルピー変化 ΔH に影響を及ぼすものと考えられる。図 1~3 において, Mn フェライトの挙動が他のフェライトと異なっている。例えば, 約 1000 K 以上で $\Delta G_f > 0$ となっているが, 実際にはそれ以上の温度で Mn フェライトが生成されているのであるから, 表 3 の比熱データから求めた値は実験の結果と合わない。Roshchupkin²³⁾

Table 4. Standard thermodynamic values for ferrite formation from constituent oxides.

Ferrite	ΔG_{298}° kcal/mol	ΔH_{298}° kcal/mol	ΔS_{298}° cal/ deg·mol	Reference	Method
Fe ₃ O ₄	- 6.1	- 6.0	- 0.21	24)	EMF
	- 7.3	- 7.3	- 0.6	3)	C *
CoFe ₂ O ₄	- 9.0	- 9.3	- 1.2	24)	EMF
	- 8.5	- 9.9	- 4.8	3)	C *
NiFe ₂ O ₄	- 1.5	- 1.5	+ 0.1	24)	EMF
	- 2.2	- 1.1	+ 3.8	3)	C *
MgFe ₂ O ₄	- 4.5	- 4.8	+ 1.1	24)	EMF
	- 3.3			32)	GE
	- 6.5		- 5.6	3)	C *
ZnFe ₂ O ₄		- 9.6		5)	C
	- 7.4	- 9.9	- 8.3	3)	C *
		- 5.9		8)	C
MnFe ₂ O ₄	- 4.2	- 3.9	+ 1.2	33)	EMF *
		- 3.8		7)	C
CuFe ₂ O ₄		+13.2		3)	C
	+12.7	+19.6	+23.0	34)	EMF *
		+ 6.9		6)	C

EMF : Electromotive force, C : Calorimetry
GE : Gas equilibrium

は 1100~1400 K の範囲で, ΔG_f (cal) = -3890 - 1.2 T, $\Delta H = -3.9$ kcal/mol 及び $\Delta S = -1.2$ cal/deg·mol を与えている。これらの値を図 1~3 に Mn* で示される直線で表してある。他の tetrahedral site preference を有するカチオンから成るフェライトのデータに近い値であることが分る。なお図 2 で, Mg フェライトと Mn フェライト (Mn*) の高温でのエントロピー変化は他のフェライトに比べて小さいが, これはこの二つのフェライトのスピンル構造中の二つの格子点位置 (a-site と b-

Fig. 4. Site preference energies of ferrite-forming cations.

Fig. 5. System M-M'-O (schematic).

Fig. 6. System M-Fe-O.

site) への陽イオン分布が温度の影響を受けやすいことに対応していると思われる。図2に示されているように、Cu フェライトの生成エントロピー変化は大きい、これは Cu^{2+} が Jahn-Teller 効果を示すイオンであるために生成エントロピーの項に、Jahn-Teller 効果³⁹⁾によるエントロピー項が加わるためと思われる³⁴⁾。

図3を見ると、低温域では Cu フェライトの標準生成自由エネルギーは正であるが、これは Cu フェライトがすべての温度で安定であるという多くの実験事実と矛盾する。これについては現在のところ不明である。

3. フェライトの解離挙動

3.1 M-M'-O 3 元系

フェライトの解離によって、どのような相が生成するかは、図5における MO と M'O の相対的な安定性に依存する。いま、M-M'-O 3 元系において、P 組成のものが、M-M'-MO あるいは M-M'-M'O のいずれの3元系として扱えるかは次のようにして決めることができる³⁹⁾。

上の反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° が負であれば、M-M'-MO 3 元系が、また正であれば M-M'-M'O 3 元系が考えられる。ここで、MO と M'O のそれぞれの解離圧 p_{MO} と $p_{\text{M'O}}$ は各酸化物の標準生成自由エネルギーによって与えられるから、 $\Delta G^\circ = 1/2 RT \ln(p_{\text{MO}}/p_{\text{M'O}})$ となる。したがって図5のP組成の相構造はMOとM'Oの相対的な安定性によって決まる。以上の考察では、MOとM'O、MとM'の間に固溶体が生成しないことを仮定している。

次に MO と M'O、M と M' がそれぞれ固溶体を形成する場合を考えてみる。この場合、自由度は2であるので(相の数は固相が2、気相が1)温度と酸素分圧が決まれば、互いに平衡にある二つの固溶体の組成は決まってくる。(8)式を参照すると、平衡定数 K_s は各成

分の活動度 a を用いて次のように与えられる。

$$K_s = \frac{a_{\text{M}'} \cdot a_{\text{MO}}}{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{M}'\text{O}}} \quad (9)$$

K の値によって、金属と酸化物のそれぞれの固溶体の組成が決まる*。

3.2 フェライトの解離挙動

化学量論組成のフェライト (MFe_2O_4) の解離による相構造変化を考えてみる。図6において実線及び破線で示した2元系の端成分が相互溶解しないと仮定すると、フェライト MFe_2O_4 の解離の第1段階は、マグネタイトと2価金属酸化物の生成である。

図6によれば、MO- Fe_3O_4 2元系上の組成に対応する。解離の第2段階としては、M- Fe_3O_4 2元系と MO-FeO 2元系の二つの擬2元系が考えられる。このうちいずれの2元系が安定であるかは次のように決定される。

(13) 式の標準自由エネルギー変化 ΔG_{13}° が正ならば、($p_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < p_{\text{MO}}$) M- Fe_3O_4 2元系、負ならば ($p_{\text{Fe}_3\text{O}_4} > p_{\text{MO}}$)、M'O-FeO 2元系が考えられる。

以上の考察では、M-Fe- Fe_3O_4 - MFe_2O_4 領域内のすべての2元系において、端成分が相互溶解しないと仮定したが、実際にはウスタイト相及びスピネル相がいずれも固溶体をつくるので、これを考慮する必要がある。この場合、解離の第1段階は次のように示される。

* 山口 喬, セラミックス, 13, 999 (1978) 参照。

Fig. 7. Equilibrium oxygen pressure as a function of X in $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Fig. 8. Equilibrium oxygen pressure of spinel solid solution $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Fig. 9. Phase relations in the system Fe-Ni-O at 1000°C in air⁽⁴⁰⁾.

スピネル固溶体中のフェライト (MFe_2O_4) 濃度を表すパラメーター X は、酸素分圧が一定の場合、フェライトの種類及び温度によって変化する。スピネル固溶体の平衡酸素圧の組成依存性は、Tretjakow²⁵⁾による実験結果を参照すると図7のようになる。ある酸素分圧 $p_{\text{O}_2}(\text{g})$ において温度が T_C 以上になればフェライトは解離しはじめる。そして温度が $T_B \rightarrow T_A$ と高くなると、 X の値は $X_B \rightarrow X_A$ と小さくなる。すなわち、スピネル固溶体の組成はマグネタイトの組成に接近する。次に各フェライト (MFe_2O_4 ; $M = \text{Zn, Ni, Mn, Mg, Co, Cu}$) の解離過程を考えてみる。

3.2.1 亜鉛フェライト, ZnFe_2O_4

Popov ら¹⁹⁾は $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガスを用いたガス平衡法により平衡定数 K_p を測定し、 $p_{\text{O}_2} = K_p \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}$ から、スピネル固溶体 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) が ZnO と共存するときの平衡酸素分圧をいろいろの温度で求めた。ここで K_p と $K_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれ次の反応に対応する。

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{m} \text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2 \\ = 6 \text{ZnO} + \frac{2(1-m)}{m} \text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \\ (x = (1-3m)/(1-m)) \\ 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \end{array} \right.$$

900°C における平衡酸素圧の組成依存性を図8に示す。図中に ZnO のデータ²¹⁾も示してあるが、 ZnO は FeO をほとんど固溶しないと考えられるので⁴¹⁾、少なくともこの温度において、組成 X によらず $p_{\text{sp}} > p_{\text{ZnO}}$ である。したがって亜鉛フェライトでは、(11)式において x は m に関係なく $x=1$ となるので次式で表せる。

(15) 式で $0 \leq m \leq 1/3$ である。還元率*が 8.3% ($m=1/3$) のときにスピネル相はすべてマグネタイト Fe_3O_4 になる。更に還元が進めば $p_{\text{Fe}_3\text{O}_4} > p_{\text{ZnO}}$ であるからマグネタイトが分解して FeO となる。

3.2.2 ニッケルフェライト, NiFe_2O_4

大気中、1000°C における Ni-Fe-O 3元系状態図⁴⁰⁾を図9に示す。このとき、スピネル及び金属相と平衡に存在する NiO 中には 13.0 wt% の Fe が存在している。1050°C では 13.2 wt%²⁰⁾ というデータが報告されているが、この場合の解離圧は、 $\log p_{\text{O}_2} = -9.90$ で与えられ、純粋な NiO について求められている解離圧のデータ $\log p_{\text{O}_2} = -9.63$ ²³⁾ より小さくなる。しかしフェライトと平衡に存在する NiO はほとんど純粋であるから^{40), 17)}, NiFe_2O_4 の解離は Chufarov ら¹⁷⁾によれば次のようになる。

(16) 式が成り立つのは 1000°C では還元率 6.5% ($m=0.26$) までであり、還元率が 6.5% から 26% までは NiO が解離してスピネル、 NiO 及び Ni の3相が平衡に存在し、26% から 43% まではスピネルと合金の2相が平衡に存在する。還元率と酸素圧の関係を示したのが図10である。1050°C において、 $N_{\text{Ni}}/(N_{\text{Ni}}+N_{\text{Fe}})$ と酸素圧の変化によって相関係がどうなるかを図11²⁰⁾に示す。ニッケルフェライト NiFe_2O_4 を還元すると、A点 ($-\log p \div 4$) から NiO が解離し始め、B点 ($-\log p \div 10$) でスピネル、 NiO 及び合金3相共存となる。この場合、合金相の組成は純 Ni に近いが、 NiO 相は 13.2 at% の Fe を含んでいる。スピネル相は $N_{\text{Ni}}/(N_{\text{Ni}}+$

* 還元率：フェライトの含有酸素がすべて放出されたときを還元率 100% とする。

Fig. 10. Relation between equilibrium oxygen pressure and fractional reduction of NiFe_2O_4 at 1000°C .

Fig. 11. Phase relations in the system Ni-Fe-O at 1050°C (20).

Fig. 12. Equilibrium oxygen pressure of spinel solid solution $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Fig. 13. Equilibrium oxygen pressure of Ni-, Co- and Mn-ferrites. Dashed lines: phase boundary between (spinel + wustite) and wustite.

Fig. 14. Solid solutions in the systems (a) FeO-MgO, (b) FeO-MnO.

のが図 13 で解離圧を温度の関数として表すと、次式のようになる。

$$\log p = -31100/T + 20.0 \quad (1173 \sim 1473 \text{ K})$$

1050°C で $\log p = -3.5$, 1000°C で $\log p = -4.4$ となり、小野ら²⁰⁾や Chufarov ら¹⁷⁾による値に近い。

3.2.3 マグネシウム、マンガン、コバルトフェライト
MgO-FeO 系, MnO-FeO 系には図 14(a), (b)⁴²⁾で示されるように高温においては完全に固溶する。また、CoO-FeO 系固溶体はほぼ理想溶液に近い²²⁾。したがって解離の第 1 段階は (17) 式で表せる。

これらのフェライトでは最初に遊離するウスタイト相は、MO (M=Mg⁴³⁾, Mn⁴⁴⁾, Co²²⁾) であり、フェライトの還元が進むにつれてウスタイト相中の鉄イオン濃度が大きくなる。還元率 25% ($m=1$) でスピネル相は消失

$N_{\text{Fe}} \div 0.2$ つまり $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ となる。図 12 に $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の平衡酸素圧の組成 X に対する依存性を示してある²⁴⁾。スピネル、NiO 及び合金の 3 相が共存する場合、 1050°C での NiO 相の解離圧は $\log p_{\text{O}_2} = -9.90$ であるから、この温度におけるスピネル相の臨界組成は点 P で表されるように $X \div 0.6$ つまり $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ となる。しかし、Chufarov ら¹⁷⁾と Dalvi ら⁴⁰⁾は臨界組成をそれぞれ $X=0.3$ 及び $X=1$ としている。このように、実験者によって臨界組成の値は異なっている。ニッケルフェライトの解離圧を温度に対してプロットしたも

し、その後はウスタイト相から鉄あるいは合金が遊離し、ウスタイト相は MO 組成に近づく。

3.2.3 a マグネシウムフェライト, MgFe_2O_4

1300°C における $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 3 元状態図を図 15 に示す⁴⁵⁾。1300°C において MgFe_2O_4 が解離し始めるのは $\log p = -0.68$ のときであり、酸素圧が更に下がるとスピネル相の組成は Fe_3O_4 に近づく。図中に示した破線は等金属比線で、酸素の脱離に伴う組成の変化を示す径路である (dissociation path と呼ばれる)。 $\log p = -7$ の場合、全体の組成は P になるが、このとき X 組成のスピネル固溶体と Y 組成のマグネシオウスタイトが平衡に存在する。更に解離が進むと、Y' 点において

Fig. 15. System $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ at 1300°C. Heavy and light lines are phase boundaries and oxygen isobars, respectively⁴⁵⁾.

スピネル相は消滅し、Y' 組成をもつウスタイト相のみとなる。図 16 は $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 固溶体の組成 X と平衡酸素圧との関係を示したものである²⁴⁾。1100~1200°C の温度範囲において、 $X=0.9$ のとき $10^{-5.5} \leq p \leq 10^{-4}$ 、 $X=0$ のとき $10^{-10.5} \leq p \leq 10^{-9}$ となり、Speidel ら⁴⁵⁾の結果と良く一致している。

3.2.3 b マンガンフェライト, MnFe_2O_4

900°C²¹⁾、1150°C⁴⁶⁾、1300°C⁴⁶⁾ の各温度において、 $N_{\text{Mn}}/(N_{\text{Mn}}+N_{\text{Fe}})$ と酸素圧の変化によって相関係がどう変わるかを図 17(a), (b) に示す。 Mn_3O_4 は Fe_3O_4 と固溶するので MnFe_2O_4 は $\overline{\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4}$ 固溶体の一組成であるとも考えられる。図中鎖線はフェライト組成に対応している。 Mn_3O_4 の tetragonal-cubic 変態の温度として 1160°C⁴⁷⁾、1170°C⁴⁸⁾ が得られているが、図 17(b) で 1150°C のとき、 Mn_3O_4 組成に近い (Fe, Mn) $_3\text{O}_4$ 相の tetragonal-cubic 変態は無視してある。ab で示されている領域について、スピネル固溶体 $\text{Mn}_c\text{Fe}_{3-c}\text{O}_4$ の解離圧は組成 C ($0 \leq C \leq 1$) の関数として次のように与えられている。

$$\log p = 1.67 C^2 + 0.33 C - 9.85 \quad (18)$$

Averbukh ら⁴⁴⁾による 900°C での還元率と解離圧の関係を図 18 に示す。 $\log p = -12.5$ からフェライトが解離し始め、 $\log p = -15$ まではスピネル相とウスタイト相の 2 相となる。更に $\log p = -15$ から $\log p = -17$ まではウスタイト相のみ、 $\log p = -17$ 以下ではウスタイト相と合金の 2 相となる。これらの結果は小野ら²¹⁾による報告とほぼ一致している。図 17 から求めた $\text{Mn-Fe}_2\text{O}_4$ の解離圧の温度依存性を図 13 に示してある。ス

Fig. 16. Equilibrium oxygen pressure of spinel solid solution $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Fig. 17(a). Phase relations in the system Mn-Fe-O at 900°C.

Fig. 17(b). Phase relations in the system Mn-Fe-O at 1150° and 1300°C.

Fig. 18. Relation between equilibrium oxygen pressure and fractional reduction of MnFe_2O_4 at 900°C .

Fig. 19. Phase relations in the system Co-Fe-O at 1200°C .

Fig. 20. Equilibrium oxygen pressure of spinel solid solution $\text{Co}_x\cdot\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Fig. 21(a). Diagram illustrating phase relations in the system $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ in air. Dashed lines are constant Cu/Fe lines. 1: $\text{S} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, 2: S , 3: $\text{S} + \text{CuO}$, 4: $\text{S} + \text{CuO} + \text{CuFeO}_2$, 5: $\text{S} + \text{CuFeO}_2$, 6: $\text{S} + \text{Liq}$. (S : spinel)

Fig. 21(b). Phase relations in the system Cu-Fe-O at 1100°C .

Fig. 22. Relation between equilibrium oxygen pressure and fractional reduction of CuFe_2O_4 .

スピネルが解離し始める酸素圧 ($\log p_{\text{sp}}$), 及びスピネル相が消滅しウスタイト相のみとなる酸素圧 ($\log p_{\text{w}}$) を温度の関数として表すと次式のようなになる.

$$\log p_{\text{sp}} = -27780/T + 11.7 \quad (19-a)$$

$$\log p_{\text{w}} = -37840/T + 17.3 \quad (19-b)$$

3.2.3 c コバルトフェライト, CoFe_2O_4

図 19 は Muan ら²²⁾による CoO-FeO ウスタイト固溶体及び $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ スピネル固溶体の平衡状態図で

ある. マンガンフェライトの場合 (図 17) と類似していることが分る. $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の解離圧の組成依存性²⁴⁾ を図 20 に示した. この図から求めた CoFe_2O_4 の平衡酸素圧の温度依存性を図 13 に示した. この関係は次式で与えられる.

$$\log p = -31680/T + 18.2 \quad (20)$$

ニッケル, マンガン及びコバルトフェライトの解離を比較すると, ニッケルフェライトのそれが最も大きく, コバルト, マンガンフェライトの順に減少することが分る.

3.2.4 銅フェライト, CuFe_2O_4

図 21(a) に $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ 2元系の相関係⁴⁹⁾を, また, 図 21(b) に Cu-Fe-O 系等温状態図⁵⁰⁾を示した. 図中の鎖線は CuFe_2O_4 組成に対応している. Cu-Fe-O 系には rhombohedral 構造を持つ化合物 CuFeO_2 (delafos-

site) が存在している. また Zalazinskii⁵¹⁾ は, 1000°C における Cu-Fe-O 系状態図を説明する際に, 次のような解離過程を考えた.

このように, CuFe_2O_4 - Fe_3O_4 スピネル固溶体は $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ と CuFe_2O_4 あるいは Fe_3O_4 との二つの固溶体として考えられる.

銅フェライト CuFe_2O_4 の解離圧¹⁸⁾を図 22 に示す. I の領域ではスピネル相と CuFeO_2 が共存し, II の領域では CuFeO_2 , Cu, Fe_3O_4 の 3 相平衡となる. 図 21 (b) で直線 ab に対応する. また CuFe_2O_4 の平衡酸素圧は, 800°~1100°C において 10^{-2} ~ $10^{-0.6}$ atm というように他のフェライトに比べて大きく, Cu フェライトが不安定であることが分る.

3.3 フェライト系固溶体の活動度

フェライト系において固溶体の熱力学的性質を考える場合, 一般に各成分の活動度 (activity) は必ずしも濃度に等しくないで, スピネル固溶体, ウスタイト固溶体の活動度についてのデータを知る必要がある.

ウスタイト固溶体については FeO - MgO 系^{9), 52)}, FeO - MnO 系^{21), 46)}, FeO - NiO 系及び FeO - CoO 系²²⁾ のデータが報告されている. これらの系においてウスタイト中の FeO あるいは MO の活動度は, Raoult の法則より正に偏りしている. スピネル固溶体については Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 系²⁷⁾, Fe_3O_4 - NiFe_2O_4 系¹⁷⁾, Fe_3O_4 - MnFe_2O_4 系^{53), 54)}, Fe_3O_4 - CuFe_2O_4 系^{34), 53)}, Fe_3O_4 - Co_3O_4 系²²⁾ 及

び NiFe_2O_4 - ZnFe_2O_4 系⁵⁵⁾ のデータが報告されている.

片山ら²⁷⁾は Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 スピネル固溶体が Fe_2O_3 と共存することを利用して, ジルコニア固体電解質を用いた起電力法により活動度を求めた. 起電力 E を測定すると次式から, ある温度 T におけるスピネル固溶体中の Fe_3O_4 の活動度が計算できる. いま Fe_3O_4 を A, ZnFe_2O_4 を B とすると, Gibbs-Duhem の関係式を参照して,

$$d\bar{G}_A = -EF = RT \ln a_A \quad (22)$$

更に, ZnFe_2O_4 の活動度は次式を用いて計算する⁵⁶⁾.

$$\ln a_B = \ln X_B - X_A \cdot X_B \alpha_A + \int_0^{X_A} \alpha_A dX_A \quad (23-a)$$

ここで α は次式で与えられる.

$$\alpha_A = (\ln \gamma_A) / (1 - X_A)^2 \quad (23-b)$$

X 及び γ はそれぞれモル分率及び活動度係数である. (23-a, b) 式によって求めた活動度曲線を図 23 に示す. Fe_3O_4 の活動度が ZnFe_2O_4 の高濃度側で Raoult の法則からわずかに正に偏りしていることが分る.

Jacob ら³⁴⁾は, Fe_3O_4 - CuFe_2O_4 スピネル固溶体において, CuFe_2O_4 側の組成について, マノメーターあるいはマクレオードゲージを用いて平衡酸素圧を測定した結果と, Fe_3O_4 側の組成について起電力の測定結果からそれぞれ活動度を求めた. 結果を図 24 に示す. 活動度曲線はともに Raoult の法則から負に大きく偏りしている. これは, 構成成分間で化合物をつくりやすいということを示している. 実際, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4=1/1$ の組成のスピネル相は CuFe_2O_4 と Fe_3O_4 の固溶体ではないことが, 異常に大きい格子定数や異常に低いキュリー点などから支持されている^{49), 51)}.

Fe_3O_4 - MnFe_2O_4 系では図 25⁵³⁾ に示してあるように, Fe_3O_4 - CuFe_2O_4 系の場合と違い Raoult の法則より正に大きく偏りしている.

Fig. 23. Activity-composition curves in the system ZnFe_2O_4 - Fe_3O_4 (900°C).

Fig. 24. Activity-composition curves in the system CuFe_2O_4 - Fe_3O_4 (1000°C).

Fig. 25. Activity-composition curves in the system MnFe_2O_4 - Fe_3O_4 at 900°C. 1, 3: $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, 2, 4: $a_{\text{MnFe}_2\text{O}_4}$.

4. あとがき

一連のスピネル型フェライトの熱力学的性質や相平衡は非金属系複化合物としては最も整備されており、これらの結果を基にして更に他の系への拡張や予測が可能になるものと思われる。なお紙数の関係でフェライト系平衡状態図に関しては詳述しなかったがこれについては既に参考文献1に述べた。

文 献

- 1) 山口, “新しい工業材料, 第1集”, 金原出版 (1963) p. 206.
- 2) O. Kubaschewski, E. L. Evans and C.B. Alcock, “Metallurgical Thermochemistry”, Pergamon Press (1967).
- 3) A. Navrotsky and O.J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 479 (1968).
- 4) L.A. Reznitskii and K.G. Khomyakov, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, Khim.*, **15** (1) 41 (1960).
- 5) L.A. Reznitskii and K.G. Khomyakov, *ibid.*, **15** (2) 28 (1960).
- 6) L.A. Reznitskii and K.G. Khomyakov, *ibid.*, **15** (4) 40 (1960).
- 7) L.A. Reznitskii and K.G. Khomyakov, *ibid.*, **15** (6) 24 (1960).
- 8) L.A. Reznitskii and K.G. Khomyakov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **3**, 325 (1960).
- 9) N.G. Schmahl, B. Frisch and G. Stock, *Arch. Eisenhüttenwes.*, **32**, 297 (1961).
- 10) H. Dillenburg, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1967.
- 11) N.G. Schmahl, *Arch. Eisenhüttenwes.*, **35**, 527 (1964).
- 12) W. Ringsdorf, Dissertation, Univ. Saarbrücken, 1964.
- 13) N.G. Schmahl, Dissertation, Univ. Saarbrücken, 1967.
- 14) I. Ali. Khan, Dissertation, T.H. Aachen, 1960.
- 15) A.A. Shchepetkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **152**, 124 (1963).
- 16) B.D. Averbukh, *Zh. Fiz. Khim.*, **36**, 2436 (1962).
- 17) M.T. Kushko, V.F. Balakirev, R.Yu. Dobrovinskii, G.M. Popov, A.N. Men and G.I. Chufarov, *Zh. Fiz. Khim.*, **43**, 3095 (1969).
- 18) A.A. Shchepetkin, M.G. Zhuravleva, G.I. Chufarov, N.M. Stafeeva, V.N. Bogoslovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **146**, 874 (1962).
- 19) G.P. Popov, M.I. Simonova, T.A. Ugolnikova, G.I. Chufarov, *ibid.*, **148**, 357 (1963).
- 20) 小野, 横川, 山口, 森川, *日本金属学会誌*, **35**, 750 (1971).
- 21) 小野, 横川, 山口, 森川, *ibid.*, **35**, 757 (1971).
- 22) E. Aukrust and A. Muan, *Trans. Metal. Soc. AIME*, **230**, 1395 (1964).
- 23) K. Kiukkola and C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 379 (1957).
- 24) J.D. Tretjakow and H. Schmalzried, *Ber. Bunsengesellschaft*, **69**, 396 (1965).
- 25) J.D. Tretjakow and H. Schmalzried, *ibid.*, **70**, 180 (1966).
- 26) R.E. Carter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 448 (1960).
- 27) 片山, 柴田, 青木, 幸塚, *日本金属学会誌*, **40**, 932 (1976).
- 28) G.P. Popov, *Mater. Nauk Konf. Sovnarkhoz. Nizhnevolzh. Ekon. Raiona. Volgograd. Politech. Inst.*, **2**, 236 (1965).
- 29) Landolt-Börnstein., 6 Auflage, 4 Teil, (1961).
- 30) L.A. Reznitskii, K.G. Khomyakov, N.G. Korzhukov and S.E. Orel, *Zh. Fiz. Khim.*, **43**, 2165 (1969).
- 31) 吾妻, “冶金物理化学と製錬基礎論”, 朝倉書店 (1962).
- 32) O. Wever, Dissertation, T.H. Aachen, 1955.
- 33) V.I. Roshchupkin and V.I. Labrentev, *Izv. A.H., Neorg. Mater.*, **3** (3) 551 (1967).
- 34) K.T. Jacob, K. Fitzner and C.B. Alcock, *Metal. Trans. B.*, **8**, 451 (1977).
- 35) H. Schmalzried, “Solid State Reactions”, Academic Press Inc. (1974).
- 36) A. Navrotsky and O.J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2701 (1967).
- 37) 中平, “結晶化学”, 講談社 (1977) p. 163.
- 38) H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*, **A 161**, 220 (1937).
- 39) B.A. Sidebottom and J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **60**, 96 (1961).
- 40) A.D. Dalvi and W.W. Smeltzer, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1431 (1970).
- 41) T. Yamaguchi, *Sci. Papers I.P.C.R.*, **53**, 207 (1959).
- 42) J. Aubry, A. Berthet, R. Duchene, H. Étienne, O. Evrard, F. Jeannot, C. Gleitzer, C. Offroy and P. Perrot, *Ann. Chim.*, **5**, 299 (1970).
- 43) A.A. Shchepetkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **152**, 124 (1963).
- 44) B.D. Averbukh, *Zh. Fiz. Khim.*, **36**, 2436 (1962).
- 45) D.H. Speidel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 243 (1967).
- 46) K. Schwerdtfeger and A. Muan, *Trans. Metal. Soc. AIME.*, **239**, 1114 (1967).
- 47) H.J. von Hook, *Am. Mineral.*, **43**, 69 (1958).
- 48) G. Meyer, Dissertation, T.H. Aachen, 1957.
- 49) 山口, 窯協, **75**, 1 (1967).
- 50) G.I. Chufarov, *Boprosy radioelektroniki.*, **6**, 16 (1962).
- 51) A.G. Zalazinskii, *Zh. Fiz. Khim.*, **43**, 1636 (1969).
- 52) A.B. Shashkina, *ibid.*, **27**, 399 (1953).
- 53) V.N. Bogoslovskii, M.G. Khuravleva, A.N. Men, B.D. Averbukh, N.M. Smafeeva and G.I. Chufarov, *Zh. Fiz. Khim.*, **40**, 3000 (1966).
- 54) T.D. Takenov, B.D. Averbukh, B.F. Balakirev and G.I. Chufarov, *Izv. A.H., Neorg. Mater.*, **3**, 557 (1967).
- 55) L.A. Bashkirov and M.G. Bashkirova, *ibid.*, **11**, 295 (1975).
- 56) L.S. Darken and R.W. Gurry, “Physical Chemistry of Metals”, McGraw-Hill (1953) p. 264.

参 考 文 献

- 1) 武井, “フェライトの理論と応用”, 丸善 (1960).
- 2) 山口, 粉体および粉末冶金, **15**, 341 (1968).
- 3) Г.И. Чуфарова и А.Н. Меня, ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛОВ МЕТОЛЛОВ, МЕТАЛЛЧРГИЯ, МОСКВА (1970).
- 4) G.I. Chufarov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **17**, 792 (1972).