Wustite (Fe_{1-x}O) の熱力学的性質と構造欠陥

小野 勝敏* 山口 昭雄* 森山 徐一郎*

Katsutoshi Ono, Akio Yamaguchi and Joichiro Moriyama : Thermodynamic Properties and Defect Structure of Wustite (Fe_{1-x}O). The purpose of this study was to establish the relationship between thermochemical properties, composition and defect structure of Wustite.

The atomic ratios of oxygen to iron in various compositions of Wustite were determined in the temperature range of $685^{\circ}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ at various mixtures of $\text{CO}_2\text{-H}_2$ by means of thermogravimetry.

By the use of these data, the limits of stability of Wustite and the diagram showing the relationship between oxygen partial pressure, temperature and deviation from stoichiometry in the Wustite phase field were obtained.

The data show a continuous introduction of iron vacancies as oxygen is introduced into Wustite. The value of n in the isothermal oxygen pressure dependence, $P_{\text{O}_2}^{1/n}$, of the weight change shifts to a higher value as the concentrations of oxygen increase.

The defect structure model of Wustite consistent with these findings were discussed in terms of defect complexes such as two vacancies of doubly charged iron ion associated with an interstitial cation with triple charge.

In addition, thermodynamic quantities, such as free energies, entropies and enthalpies of solution of oxygen into Wustite were evaluated.

(Received February 15, 1971)

I. 緒 言

Fe-O 2 元系は Chaudron⁽¹⁾ の熱力学的研究以来、平衡論的および動力学的観点から多くの研究の対象とされてきた。とくに非化学量論的化合物である Wustite (Fe_{1-x}O) の安定領域内の熱力学的性質およびその複雑な内部構造は現在次第に明らかにされつつある。

Wustite 相はそれと平衡する気相も含めて熱力学的自由度は 2 であり、温度、組成および気相中の酸素の化学ポテンシャルのうち 2 変数を、相の安定領域内で自由に選択することができる。それゆえ Wustite の熱力学的性質は、一定の温度および酸素分圧と平衡した相の組成を決定するいわゆる thermogravimetry⁽²⁾、あるいは一定組成の Wustite が一定温度で示す酸素分圧を直接測定する固体電解質による起電力法⁽³⁾⁽⁴⁾ などを用いて、平衡酸素分圧-温度-組成 ($P_{\text{O}_2}\text{-T-x}$) の関係を明らかにすることによって決定することができる。

従来の研究のうち、Chaudron⁽¹⁾、Darken⁽⁵⁾、三本木⁽⁶⁾、Vallet⁽²⁾、Swaroop⁽⁷⁾、Bransky⁽⁸⁾らは CO-CO_2 混合ガス平衡

法を、Chaudron⁽¹⁾ は $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスを用いており、本研究は $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 混合ガスを採用したが、Darken⁽⁵⁾ も一部これを使用している。

また Wustite 相のもつ構造欠陥のタイプおよび濃度は上記熱力学的変数の函数であるから、その化学量論的組成からの偏倚の平衡酸素分圧依存性を解析するかあるいは一定温度および酸素分圧と平衡した Wustite の電気伝導度⁽⁹⁾、熱起電力⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ などの測定、高温から急冷された試料についての中性子回折⁽¹¹⁾、X線回折⁽¹²⁾ などの方法で追究することができる。

本研究は一定の温度および酸素分圧と平衡した Wustite の化学量論的組成からの偏倚を thermogravimetry によって測定し、Wustite の安定領域のほぼ全域にわたる $P_{\text{O}_2}\text{-T-x}$ 状態図を作成した。さらにこれを基にして Wustite の熱力学的性質を求め、化学量論的組成からの偏倚と平衡酸素分圧の関係を検討することによって Wustite の構造欠陥について熱力学的に論じたものである。

* 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

- (1) G. Chaudron : Thèse, Série A, n° 875, n° d'ordre 1689, Paris (1921).
- (2) P. Vallet and P. Raccach : Mém. Sci. Rev. Mét., **62** (1965), 1.
- (3) B. E. F. Fender and F. D. Riley : J. Phys. Chem. Solids, **30** (1969), 793.
- (4) H. Asao, K. Ono, A. Yamaguchi and J. Moriyama : Mem. Sci. Fac. Eng. Kyoto Univ., **32** (1970), 66.
- (5) L. S. Darken and R. W. Gurry : J. Amer. Chem. Soc., **47** (1945), 1398.

(6) K. Sanbongi : Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., **1** (1949), 213.

(7) B. Swaroop and J. B. Wagner, Jr. : Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1215.

(8) I. Bransky and A. Z. Hed : J. Amer. Cer. Soc., **51** (1968), 231.

(9) G. H. Geiger, R. L. Levin and J. B. Wagner : J. Phys. Chem. Solids, **27** (1966), 947.

(10) I. Bransky and D. S. Tannhauser : Trans. Met. Soc. AIME, **293** (1967), 75.

(11) W. R. Roth : Acta. Cryst., **13** (1960), 140.

(12) Wyckoff and Crittenden : J. Amer. Chem. Soc., **47** (1925), 2876.

II. 実験方法

1. 酸素分圧の調製および測定

CO-CO₂, H₂-H₂O 混合ガスの混合比から熱的数値を用いて計算された平衡酸素分圧の信頼性は現在まで広く認められている。一方 CO₂-H₂ 混合ガスが示す平衡酸素分圧については Muan ら⁽¹³⁾ が混合比から計算する近似式を与えているが、本研究ではジルコニア固体電解質を用いた電気化学的方法で酸素分圧を測定し、熱力学的数値による計算値と比較した。

$$\Delta G^\circ = 135000 - 41.50 T^{(14)}$$

$$\Delta G^\circ = 117800 - 26.2 T^{(15)}$$

なる平衡反応の平衡恒数を K_1, K_2 とすれば CO₂-H₂ 混合ガスが高温において示す酸素分圧は次式で与えられる。

$$\log P_{\text{O}_2} = (8.480 - 2.954 \times 10^3/T) + 2 \log [(r-1) + \{(1-r)^2 + 4r/K\}^{1/2}] \quad (3)$$

ここで r は常温における混合比 CO₂/H₂ で、 $K = (K_1/K_2)^{1/2}$ である。

一方空気標準極のジルコニア固体電解質を用いた電池の構成を

とすれば電池の起電力は

$$E = RT/4F \ln P_{\text{O}_2}^I/P_{\text{O}_2}^II \quad (5)$$

R : 気体定数

F : Faraday 定数

$P_{\text{O}_2}^I$: 標準極の酸素分圧

$P_{\text{O}_2}^II$: CO₂-H₂ 混合ガスの酸素分圧

で与えられ、(3)式と(5)式より

$$E(\text{mV}) = (2.303 RT/4F) \cdot [-9.158 + 2.954 \times 10^3/T - 2 \log [(r-1) + \{(1-r)^2 + 4r/K\}^{1/2}]] \quad (6)$$

Fig.1 Relation between emf and temperature of the cell (4)

が得られる。Fig.1の実線は(6)式の関係を示しており、上記電池による起電力の実測値を同時に示した。起電力値の精度は $\pm 3 \text{ mV}$, $\log P_{\text{O}_2}(\text{atm})$ に換算して ± 0.1 の誤差が認められたが、熱的数値による計算値と実測値は大体良く一致している。

2. 熱天秤法による Wustite の平衡組成の決定

修酸鉄の熱分解によって得られた Hematite を、一定温度に保持した MacBain 型熱天秤内で、一定組成の CO₂-H₂ 混合ガスで還元し、まず Magnetite 相で平衡させ、以後 CO₂-H₂ 混合ガスの組成を変化させることによって Wustite の酸化、還元を交互に繰り返し、その都度平衡に至るまでの重量変化を測定した。Fe_{1-x}O における組成は熱天秤による試料の重量変化の測定結果から次式により計算した。

$$\text{O/Fe} = 1/(1-X) = (M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times \% \text{W}_\text{O} - \Delta W) \times 55.85 / M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times \% \text{W}_\text{Fe} \times 16$$

ここで、 $M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$: Hematite 試料重量(g)

$\% \text{W}_\text{O}, \% \text{W}_\text{Fe}$: 化学量論的 Fe₂O₃ 中の O および Fe の重量%

ΔW : 試料の重量変化(g)

熱天秤に吊される一回の Hematite 試料は 200 mg であり、熱天秤の感度は 0.02 mg の重量変化の測定が可能である。

Fig.2 に還元平衡曲線の一例を示した。縦軸は熱天秤測定による試料中の酸素の重量変化を O と Fe のモル比に換算した値であり、横軸は CO₂ と H₂ の混合比から計算した酸素分圧の対数である。ab なる部分は Magnetite 領域であるが、この温度で Magnetite 相の組成の変動は殆ど無

Fig.2 Isothermal oxygen pressure dependence of the concentration change for the Fe-O system at 866°C

- (13) A. Muan and E. F. Osborn: *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*, Addison-Wesley Pub. Comp., (1965).
- (14) F. Richardson and J. H. E. Jeffes: *J. Iron Steel Inst.*, **160** (1948), 261.
- (15) O. Kubaschewski and E. L. Evans: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, (1958).

視できるほど小さい。bc なる部分は Magnetite と Wustite が平衡する領域で自由度は 1 であり、一定の酸素分圧を示す。cd なる部分は Wustite 相、de なる部分は Wustite と酸素で飽和された Fe が平衡する領域で、自由度はやはり 1 である。

ef なる部分は Fe-O 合金相であり、Fe 中の O の溶解度は本実験に使用した熱天秤の感度に比べてかなり小さいので酸素分圧に対する組成の変化はみることができない。

この方法によれば、Wustite の相境界と境界線上の平衡酸素分圧を見出しうる。

III. 実験結果

Fig. 3 に Wustite 相の安定領域を示した。Offroy⁽²⁰⁾ がまとめた従来の測定結果に、Barbi⁽²²⁾, Meussner⁽²³⁾, Ackerman⁽²⁴⁾, Gerdanian⁽²⁵⁾ が求めた値を加え、本研究結果と比較した。各測定結果の間で良好な一致はみられない。本研究結果によれば、Wustite の安定領域は温度が高くなるにつれて大きくなっており、Fe 側の相境界は温度によってほとんど変動しないのが特徴である。

Fig. 3 Limits of stability of the Fe_{1-x}O phase obtained in this investigation and those available in previous studies

Fig. 4 は Wustite 相の境界線上の平衡酸素分圧を温度に対してプロットしたものである。温度が高くなるにしたがって Wustite の安定酸素分圧の範囲が大きくなっており、安定領域の広がりに対応している。Rizzo⁽²⁶⁾ はジルコニア固体電解質を用いて、

なる電池を構成し、Wustite の相境界における温度と酸素分圧の関係を求めており、その結果を Fig. 4 の実線で示した。

Fig. 4 Equilibrium partial pressure of oxygen at the phase boundaries of Wustite as a function of temperature

この起電力法による結果と Chaudron⁽¹⁾, Darken⁽⁵⁾ および Vallet⁽²⁾ らによる CO-CO_2 , $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ガス平衡法による結果とを比較するためには、混合ガスが高温において示す平衡酸素分圧を計算する必要がある。 $\text{CO}_2 = \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}$ なる平衡反応にたいしては (1) 式以外に Wartenberg⁽²⁷⁾ が与えた平衡恒数、

$$\log K = P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} / P_{\text{CO}_2} = -14750 \cdot T + 1.375 \log T - 0.6075 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 0.675 \cdot 10^{-7} \cdot T + 1.10 \quad (7)$$

また $2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ なる平衡反応にたいしては (2) 式以外に Richardson⁽¹⁴⁾ が与えた

$$\Delta G_{273^\circ\text{K} \sim 2500^\circ\text{K}}^\circ = -118000 + 26.75 T (\pm 1 \text{ kcal}) \quad (8)$$

を用いて酸素分圧を計算することができるが、両反応にた

(16) J. Benard : Bull. Soc. Chim., **16 D** (1949), 169.

(17) R. Schenck : Stahl u. Eisen, **46** (1926), 670.

(18) J. Aubry and F. Marion : Chimie analytique, **41** (1959), 401.

(19) E. R. Jette and F. Fotte : J. Chem. Phys., **1** (1933), 29; Trans. AIME, **105** (1933), 276.

(20) C. Offroy and J. Aubry : Mém. Sci. Rev. Mét., **60** (1963), 476.

(21) N. A. Hovgrard and P. N. Jensfelt : Jernkontor. Annal., **140** (1956), 467.

(22) G. B. Barbi : J. Phys. Chem., **68** (1964), 2912.

(23) R. A. Meussner, L. E. Richards and C. T. Fujii : Report of NRL Progress, P. 26, Naval Research Lab. Washington, D. C.

(24) R. J. Ackerman and R. W. Sandford, Jr. : U. S. At. Energy Comm. ANL-7250, Sept., (1960).

(25) P. Gerdanian and M. Dodé : Compt. rend., **258** (1964), 892.

(26) H. F. Rizzo, R. S. Gordon and I. B. Culter : J. Electrochem. Soc., **116** (1969), 266.

(27) Wartenberg : Z. Physik. Chem., **58** (1906), 548.

いしてそれぞれ別の式を用いても計算される酸素分圧の差は $\log P_{O_2} = \pm 0.05$ 以内である。Fig. 4 は Wustite の安定限界における酸素分圧を温度にたいしてプロットしたものであるが、ガス平衡法の場合における酸素分圧の計算は (7), (8) 式によった。

Fig. 4 にみるとおり、CO-CO₂ ガス平衡法による結果と固体電解質による起電力法の結果とはよく一致しており、CO₂-H₂ 混合ガス平衡法による値は Fe-Fe_{1-x}O 平衡に対してはほぼ前者の値と一致しているが、Fe₃O₄-Fe_{1-x}O 平衡に対しては 750°~950°C の温度範囲での一致は良好とはいえない。

Wustite 相内の P_{O_2} - T - x 状態図を Fig. 5 に示した。縦軸は非化学量論的化合物 Fe_{1-x}O の x の対数、横軸は酸素分圧の対数であり、図中の数字は温度を示している。 $n=6, n=4$

などは各直線の勾配の逆数であり、Wustite の構造欠陥と関連して後述する。また A-B は Magnetite 側の相境界、C-D は Fe 側の相境界である。また 1000°C における従来の研究との比較を Fig. 6 に示した。Fender⁽³⁾ は

なる電池を構成し Wustite 相の示す酸素分圧を起電力値から求め、また Wustite の組成を電池の両極に電位差を与えて流れる電気量から決定している。この起電力値と Rizzo⁽²⁶⁾ の与えた Fe-Fe_{1-x}O の平衡起電力値を用いて Wustite 領域内の酸素分圧を計算して同時に Fig. 6 に示した。図から明らかなように各温度における $\log x$ の $\log P_{O_2}$ 依存性は直線的ではなく曲線であり、Fe 側の相境界に近づくにしたがって $\log x$ の $\log P_{O_2}$ 依存性は一般に大きくなる傾向が見られる。

Fig. 5 Nonstoichiometry in Wustite, $\log x$ in Fe_{1-x}O, as a function of temperature (°C) and oxygen partial pressure.

AB and CD are respectively the Wustite to magnetite and the Wustite to iron phase boundaries

Fig. 6 Isothermal oxygen partial pressure dependence of deviation from stoichiometry in the Wustite field at 1000°C

IV. Wustite の熱力学的性質

一般に酸化物の熱力学的諸量は酸化物を構成する各種イオンおよび欠陥の部分モル量およびそれらの濃度によって求まるが、これらの正確な値は現在知られていない。またカロリメトリーによる含熱量測定は温度、酸素分圧によって組成が大きく変動する Wustite のような化合物には適用が困難であり、このような非化学量論的化合物の熱力学的性質に関しては特別な取扱いが必要である。

そこで Wustite を Fe と O の固溶体であると見なせば⁽⁵⁾, Wustite 中の酸素の化学ポテンシャルは平衡する気相中の酸素の化学ポテンシャルに等しく、Wustite 中の酸素の部分モルエントロピーおよび部分モルエンタルピーは平衡する気相中の酸素の部分モル自由エネルギーを用いて次式で表わされる。

$$\Delta \bar{S}_{O_2} = -(\partial \Delta \bar{G}_{O_2} / \partial T) \quad (9)$$

$$\Delta \bar{H}_{O_2} = -\partial (\Delta \bar{G}_{O_2} / T) / \partial (1/T) \quad (10)$$

そこで Fig. 5 を用いて、一定組成の Wustite と平衡する

気相中の酸素ポテンシャルを計算し, (9), (10) 式にしたがつて各組成の Wustite の酸素の部分モルエントロピーおよびエンタルピーを求めた. その結果を Fig. 7, Fig. 8 に示す.

Fig. 7 Partial molar entropies of solution of oxygen, based on data obtained in the present investigation as well as those available in the previous literatures

Fig. 8 Partial molar heat of solution of oxygen, based on data obtained in the present study as well as those available in the previous literatures

一方 Wustite の熱力学的諸量の total 値は Wustite の Fe_xO の活量を求めることによって決定することができる. すなわち Fig. 9 は $\text{Fe}-\text{O}$ 2 元系の模式的状態図であるが, 温度 T における Wustite を, この温度における Fe 側の相境界の組成 FeO_{y_0} と Magnetite $\text{FeO}_{1.33}$ の固溶体であるとし混合自由エネルギーを求めようとするものである. この擬 2 元系の組成を FeO_y で表わせば, y は $y_0 \leq y \leq 1.33$ なる範囲の値を取り得て, FeO_{y_0} および $\text{FeO}_{1.33}$ が温度 T における基準状態である. 次に Wustite 中の FeO_{y_0} の活量を求めるためには Wustite 中の Fe_xO の活量を知る必要がある. そこで Wustite 中の Fe および O の活量基準は, FeO_{y_0} 中の Fe および O の活量を活量の基準にとるとする規約を設ける. そうすればある温度における任意の組成,

Fig. 9 Hypothetical iron-oxygen phase diagram with Fe_{1-x}O and Fe_3O_4 phase. It is assumed that the composition of Wustite in equilibrium with iron and the composition of magnetite in equilibrium with Wustite are independent of temperature

FeO_y 中の FeO_{y_0} の生成反応は

と書け, その平衡恒数は

$$K = a_{\text{FeO}_{y_0}} \text{ (in FeO}_y\text{)} / a_{\text{Fe}} \cdot a_0^{y_0/2} \quad (12)$$

で表わされる. ここで a は各成分の活量である. FeO_{y_0} なる組成では上に述べた活量の規約により, $a_{\text{FeO}_{y_0}} = a_{\text{Fe}} = a_0 = 1$ なる関係があるから, $K=1$ すなわち (11) の反応の $\Delta G^\circ=0$ となる. そこで (12) の関係を用いて, 各温度で任意の組成, FeO_y に対して次の関係が得られる.

$$\log a_{\text{FeO}_{y_0}} \text{ (in FeO}_y\text{)} = \log a_{\text{Fe}} + y_0 \log a_0 \quad (13)$$

ところで Wustite 中の酸素の活量, a_0 は Fig. 4, Fig. 5 の測定結果から

$$a_0 = P_{\text{O}_2}^{1/2} \text{ (at FeO}_y\text{)} / P_{\text{O}_2}^{1/2} \text{ (at FeO}_{y_0}\text{)} \quad (14)$$

なる関係を用いて計算される.

次に任意の組成の Wustite に対して Gibbs-Duhem の方程式は

$$d \log a_{\text{Fe}} + y d \log a_0 = 0 \quad (15)$$

であるから, Wustite 中の Fe の活量は (15) 式を積分して

$$\log a_{\text{Fe}} = - \int_0^{\log a_0} y d \log a_0 \quad (16)$$

によって求まり, 結局 Wustite 中の FeO_{y_0} の活量は a_{Fe} および a_0 を用いて (13) 式で決定することができる.

次に $\text{FeO}_{y_0}-\text{FeO}_{1.33}$ 2 元系における $\text{FeO}_{1.33}$ の活量はこの 2 元系に Gibbs-Duhem の方程式を適用すればよい. すなわち

$$x d \log a_{\text{FeO}_{y_0}} + d \log a_{\text{FeO}_{1.33}} = 0 \quad (17)$$

ここで, $x = X_{\text{FeO}_{y_0}} / X_{\text{FeO}_{1.33}}$ であり, X は $\text{FeO}_{y_0}-\text{FeO}_{1.33}$ 2 元系のそれぞれの成分のモル分率である. (17) 式を積分して $\text{FeO}_{1.33}$ の活量は

$$\log a_{\text{FeO}_{1.33}} = - \int_{\log a_{\text{FeO}_{y_0}} \text{ (at } y=y_m\text{)}}^{\log a_{\text{FeO}_{y_0}}} x d \log a_{\text{FeO}_{y_0}} \quad (18)$$

(28) G.H.Geiger, R.L.Levin and J.B.Wagner, Jr. : J.Phys.Chem.Solids, **27** (1966), 947.

(29) L. Himmel : Ph. D. Thesis, Carnegie Institute of Technology, (1953).

(30) P.Racch : C.R.Acad.Sci.Paris, **253** (1961), 2682.

ここで y_m はこの温度の Wustite の Magnetite 側相境界の組成 FeO_{y_m} の y_m である。そこで FeO_{y_0} と $\text{FeO}_{1.33}$ の混合自由エネルギーはそれぞれの活量を知って、

$$\Delta G_m = 2.303 RT (X_{\text{FeO}_{y_0}} \log a_{\text{FeO}_{y_0}} + X_{\text{FeO}_{1.33}} \log a_{\text{FeO}_{1.33}}) \quad (19)$$

によって求まる。Fig. 10 は実験結果をもとにして上記の手順にしたがって計算した 1000°C における FeO_{y_0} と $\text{FeO}_{1.33}$ の活量曲線であり、Fig. 11 はこれらの活量を用いて計算した Wustite 相の自由エネルギー変化である。

Fig. 10 Activities of FeO_{y_0} and $\text{FeO}_{1.33}$ in the system FeO_{y_0} and $\text{FeO}_{1.33}$ at 1000°C

Fig. 11 Free energies of mixing in the system FeO_{y_0} and $\text{FeO}_{1.33}$ at 1000°C

V. Wustite 相の構造欠陥

Wustite の構造欠陥に関しては電気伝導度⁽⁹⁾、熱起電力測定⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、中性子回折⁽¹¹⁾などの実験を基にした考察があり、また竹内⁽³¹⁾らは統計力学的に Fe イオン空孔濃度の酸素分圧依存性を求め、それが三本木⁽⁶⁾の実験とかなりよく一致することを示した。

ここでは Wustite の構造欠陥に関して以下の熱力学的な考察を行なった。

FeO 組成の結晶の陽イオン格子点から Fe^{2+} イオンが脱出し、結晶内に空孔格子点を残すとともに、 Fe^{3+} の形の電子空孔が生成されるとすればその平衡反応は、

と書ける。ここで $\oplus$ は Fe^{3+} イオンの形の電子空孔、 $\text{V}_{\text{Fe}^{2+}}$

は Fe^{2+} イオンの空孔、 O^{2-} は正規の格子点における O^{2-} イオンを表わす。(20)式に質量作用の法則を適用し、さらにそれぞれの化学種の活量が濃度に比例すると仮定すれば、

$$K' \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} = [\oplus]^2 \cdot [\text{V}_{\text{Fe}^{2+}}] \cdot [\text{O}^{2-}] \quad (21)$$

となる。ここで K' は温度のみの函数、 $[\]$ なる記号は濃度を表わす。 $[\text{O}^{2-}] = 1$ とすれば、(21)式の関係は Wustite の化学量論的組成からの偏倚 x にたいして、

$$\log x \propto 1/n \cdot \log P_{\text{O}_2}, \quad n=6 \quad (22)$$

なる比例関係を与える。ところで Fig. 5, Fig. 6 に示すような実験結果にしたがえば、 $\log x$ の $\log P_{\text{O}_2}$ 依存性は直線とはならず曲線である。しかし高酸素濃度領域、すなわち Magnetite 相に近い領域においては 900°C 以上の温度で $n=6$ なる直線にはほぼ一致し、800°C 以下では $n=4$ なる直線にはほぼ一致する。しかし全体としては $\log x$ と $\log P_{\text{O}_2}$ の関係は各温度にたいして一つの曲線をもって示され、O/Fe 比が小さくなる。すなわち Fe 側の境界に近づくにしたがって上記の直線関係からはずれてくる傾向にあり、活量と濃度との比例関係は成立しないことを示唆している。最近の中性子回折⁽¹¹⁾、X線回折⁽¹²⁾の結果によれば、Wustite 結晶格子の四面体空隙の位置に 3 個の Fe イオン(電子空孔)と八面体空隙における 2 個の Fe イオン空孔の間でクラスター、あるいは“defect complex”の存在が認められている。このような複合欠陥の生成反応として Libowitz⁽³²⁾ は

なる平衡反応を与えている。ここで $\square_i$ は Wustite 結晶格子の四面体空隙位置を示し、 $\{\text{V}_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \text{Fe}_i^{3+} \cdot \text{V}_{\text{Fe}^{2+}}\}$ は複合欠陥、 Fe_i^{3+} は四面体空隙における Fe^{3+} イオンである。複合欠陥をユニットとして(23)式に質量作用の法則を適用すれば、

$$[\text{com}] \cdot [\text{Fe}^{3+}] = K'' \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\square_i] \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (24)$$

が得られる。ここで $[\text{com}]$ は複合欠陥の濃度、 K'' は温度のみの函数である。(23)式から八面体空隙における Fe^{3+} イオンの数と四面体空隙位置の Fe_i^{3+} イオンがつくる複合欠陥の数は等しく、四面体空隙の数は八面体空隙の数の 2 倍であることを考慮すれば、

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2 [\text{com}] \quad (25)$$

が成り立つ。また Fe_i^{3+} イオンで占められていない四面体空隙の濃度は、

$$[\square_i] = 1 - [\text{com}] \quad (26)$$

で表わされる。次に FeO 組成の結晶の八面体空隙から Fe^{2+} イオンが 1 個脱出するごとに八面体空隙に Fe^{3+} イオンが入り複合欠陥を形成するから、再び四面体空隙の数は八面体空隙の数の 2 倍であることを考慮して、Wustite の化学量論的組成からの偏倚 x は次式で表わされる。

$$x = 2 [\text{com}] \quad (27)$$

(32) G.G.Libowitz: Progr. Solid State Chem., 2(1965), 216.

Wustite 結晶中の八面体空隙の位置は Fe^{2+} イオン, Fe^{3+} イオンおよび Fe^{2+} イオン空孔によって占められており, Fe^{2+} イオン空孔の数は Fe^{3+} イオン数の 2 倍であるから次式が成り立つ.

$$[\text{Fe}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] = 1 \quad (28)$$

(25), (26), (27), (28) 式を用いて各濃度を x で表わし, それぞれを (24) 式に代入すると,

$$P_{\text{O}_2}^{1/2} = (1/K'') \cdot x^2 / (1-3x)^2 \cdot (2-x) \quad (29)$$

なる関係が得られる.

(29) 式中の K'' は温度のみの函数であるが理論的には求まらず, これらの式と実験結果を直接比較することは困難である. そこで 1000°C における Wustite の Magnetite 側相境界における Wustite 組成と平衡酸素分圧の実測値, $\log x = -0.90$ および $\log P_{\text{O}_2} = -12.8$ を (29) 式に代入して K'' を求め, (29) 式の $\log x$ の $\log P_{\text{O}_2}$ 依存性を実験結果と比較するとどまった. その結果を Fig. 12 に示すが, (29) 式による $\log x$ の $\log P_{\text{O}_2}$ 依存性は Fe 側の相境界付近では測定結果とはなおかつ一致せず, 各欠陥の活量は濃度の複雑な函数であると推察され, 質量作用の法則の単純な適用が困難であることを示しているものと考えられる.

Fig. 12 Isothermal oxygen pressure dependence of deviation from stoichiometry at 1000°C

(33) P. Kofstad : J. Phys. Chem. Solids, **28** (1967), 1842.

VI. Fe イオン空孔の生成エネルギー

前節で示したとおり, 2 価の Fe イオンの生成反応に関する (22) 式は正確には成立しないのであるが, 900°C 以上における Magnetite 側の Wustite 領域においてはかなりよい近似で成立する. Fe イオン空孔の生成反応である (20) 式のエンタルピー変化, ΔH_V はこの反応の平衡恒数と (30) 式で関係づけられる.

$$d \ln K' / dT = \Delta H_V / RT^2 \quad (30)$$

ΔH_V が温度に依存しないという条件で (30) 式を積分すれば,

$$\log K' = -\Delta H_V / 2.303 RT + \log K_0 \quad (31)$$

となる. ここで K_0 は定数である. Fe イオン空孔濃度は Wustite の化学量論的組成からの偏倚 x に等しいとすれば, $[\text{Fe}^{2+}] = x$ において (21) 式から,

$$2x = (2K')^{1/3} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (32)$$

が得られる. まず Fig. 5 の測定結果における $\log x$ と $\log P_{\text{O}_2}$ の関係から (32) 式を用いて, K' が温度の函数として求まり, さらに (31) 式を用いて ΔH_V は $\log K'$ vs. $1/T$ プロットの勾配から決定することができる.

計算の結果は $\Delta H_V = -58 \pm 5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ で, 2 価の Fe イオン空孔の生成エンタルピーは負である. ところが一方, CoO , BaO , SrO , Y_2O_3 , NiO など 2 価の金属イオン空孔の生成エンタルピーはすべて正であると報告されており⁽³³⁾, Wustite の欠陥のタイプおよび濃度についてさらに検討する必要がある.

VII. 総 括

Wustite (Fe_{1-x}O) の化学量論的組成からの偏倚を $685^\circ \sim 1300^\circ\text{C}$ なる温度範囲で酸素分圧の函数として測定し, Wustite の安定領域を求め, その領域内における P_{O_2} - T - x 状態図を決定した. また Wustite 領域の熱力学的諸性質を平衡酸素分圧から求めた.

Wustite の構造欠陥としてすでに報告されている空孔と格子間 Fe イオンの複合欠陥の生成反応を用いて Wustite の化学量論的組成からの偏倚の酸素分圧依存性を求め, 実験結果による酸素分圧依存性と比較したが, とくに欠陥濃度の小さい Wustite の Fe 側領域で良好な一致は認められなかった.

さらに欠陥の活量を濃度で近似することにより Fe イオン空孔の生成エンタルピーを求めた結果, $-58 \pm 5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ と計算された.