どの合金元素は含まれていないか, 含まれていても僅少である.

(6) VC および NbC 中の C 量は化学量論値のほぼ 90% 程度である.

文 献

- (1) 新井 透, 水谷正義, 小松 登: 金属学会誌, **39** (1975), 247.
- (2) I. E. Campbell, V. D. Barth, R. F. Hoeckelman and B. W. Gonser: J. Electrochem. Soc., **96** (1949), 262.
- (3) A. N. Minkevich and A. G. Gvozder: Извест. Вузер Металл., (1960), 151.
- (4) A. W. Schlechten, M. E. Straumanis and G. B. Gill: J. Electrochem. Soc., **103** (1957), 17.
- (5) H. Müller: Härterei-Techn. Mitt., **29** (1974), 155.
- (6) A. N. Minkevich, V. S. Serebrennikova and G. D. Kuznetsov: Steel in USSR, (1971), Nov., 916.
- (7) H. Wiegand and W. Ruppert: Metalloberfläche, **14** (1960), 229.
- (8) E. Rudy, ST. Windisch and C. E. Brukl: Tech. Rep. AFML-TR-65-2, Part 1, Vol. 7, Sept., (1967), 31, 40.
- (9) A. Menzies and D. Mortimer: Corrosion Science, **5** (1965), 539.
- (10) R. Bernst: Neue Hütte, **16** (1971), 362.
- (11) H. Müller: Härterei-Techn. Mitt., **28** (1973), 247.
- (12) 楠 兼敬, 鳥居強三, 朝倉 巽, 小松 登, 新井 透, 杉本義彦: 鉄と鋼, **59** (1973), 1407.
- (13) 高橋武彦, 杉山幸三, 富田健介: 金属表面技術, **18** (1967), 264.
- (14) N. S. Bornstein, E. C. Hirakis and L. A. Friedrich: Pratt and Whitney (U.S.A.) TIM-927, (1965).
- (15) 藤川良道, 孫 鳳根, 三宅正宣, 佐野忠雄: 金属学会誌, **34** (1970), 1259.
- (16) W. M. F. Brizes, L. H. Cadoff and J. M. Tobin: Nuc. Mat., **20** (1966), 57.

固体電解質を用いた起電力法による Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 スピネル固溶体の熱力学的性質の研究*

片 山 巖** 柴 田 純***
青 木 松 秀**** 幸 塚 善 作**

Iwao Katayama, Jun Shibata, Matsuhide Aoki and Zensaku Kozuka: Thermodynamic Study of Spinel Type Solid Solutions of Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 System by E.M.F. Measurements using the Solid Electrolyte. The e.m.f. of the following galvanic cell with $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ solid electrolyte has been measured at temperatures between 850 and 1050°C in the entire composition range of solid solutions of Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 with spinel type structure.

(-) Fe_3O_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 + \text{CaO}/(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$, Fe_2O_3 (+)

Thermodynamic functions are derived from the results. The activity of magnetite shows a small positive deviation from Raoult's law at low magnetite concentrations and obeys Raoult's law at high magnetite concentrations. The activity of zincferrite calculated by integration of the Gibbs-Duhem equation shows a small positive deviation from Raoult's law in the entire range of the composition. The integral free energy of formation of the solid solutions has a minimum at near $X_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.5$. The results obtained in this investigation were compared with previously published data.

(Received January 19, 1976)

I. 緒 言

スピネル型の結晶構造をとる複合酸化物は数多く知られている⁽¹⁾が, それぞれのスピネル相について物理的性質が古くから研究され, 陽イオン分布を決定する要因がしだいに明らかになってきている. Kleppa ら⁽²⁾はスピネル構造

をとる数多くの酸化物について溶融酸化物を溶媒に用いた solution calorimeter によって生成エンタルピーを測定し, スピネル相生成の熱力学的性質の規則性について論じている. また Schmalzried ら⁽³⁾は固体電解質を用いた起電力法により, スピネル相の標準生成自由エネルギーを測定している. 一方, Muan ら⁽⁴⁾, Schmahrl ら⁽⁵⁾はスピネル

** 大阪大学工学部冶金工学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

*** 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, Suita)

**** 大阪大学大学院, 現在: 株式会社神戸製鋼所 (Graduate School, Osaka University, Suita. Present address: Kobe Steel Ltd., Kobe)

* 1975 年 10 月金属学会札幌大会に発表

構造をとるいくつかの酸化物固溶体の熱力学的性質をガス平衡法によって測定している。

Fe_3O_4 と ZnFe_2O_4 とは酸素パラメータおよび格子定数⁽¹⁾にはほとんど差がなく、それぞれが逆スピネルと正スピネルの構造を有していることから、この両者から成るスピネル固溶体(全率固溶体)の熱力学的性質を調べることは興味深い。また、非鉄金属製錬過程において ZnFe_2O_4 の生成は極めて有害であり、 Zn-Fe-O 系に関する研究は工業的方面からも重要である。 Zn-Fe-O 系の状態図については、久島、天沼⁽⁶⁾および山内、武井⁽⁷⁾が研究を行ない高温における ZnFe_2O_4 の組成近傍はかなり明らかにされている。また Fe-O 系の状態図⁽⁸⁾における Fe_3O_4 相の領域も明らかにされている。ところがこの両者から成る $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 全率固溶体中への Fe_2O_3 および ZnO の溶解度についてはまだ明らかにされていない。このスピネル相($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$)が Fe_2O_3 あるいは ZnO と共存することはわかっている。上述の久島ら、山内らの研究結果から 1000°C 近傍の比較的低温では ZnFe_2O_4 中への Fe_2O_3 の溶解度は無視しうほど小さいと考えられ、さらに同程度の温度では Fe_3O_4 中への Fe_2O_3 の溶解度も小さいことからこのスピネル相中への Fe_2O_3 の溶解度も全組成範囲にわたって小さいと考えられる。本研究はこのスピネル固溶体が Fe_2O_3 と共存できることに注目し、ジルコニア固体電解質を用いた起電力法によって全組成、 $850\sim 1050^\circ\text{C}$ の温度範囲にわたってスピネル固溶体の熱力学的性質を求めることを目的として行なわれた。

このスピネル固溶体の熱力学的性質に関しては Benner ら⁽⁹⁾がガス平衡法を用いて $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ で $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の相境界を決定し、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 ZnO の活量を求め、その結果を用いて $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 擬 2 元系について報告している。彼らによれば Fe_3O_4 の活量は Raoult の法則から大きく正に偏倚している。最近入手できた Tretyakov の文献⁽¹⁰⁾によれば、空気を標準極にした起電力法により Fe_2O_3 と共存するスピネル相のいくつかの組成で $800\sim 1100^\circ\text{C}$ で平衡酸素分圧(P_{O_2})を求め、その結果から Fe_3O_4 の活量を算出している。それによれば Fe_3O_4 の活量は Raoult の法則から負に偏倚しているが実験についての詳細は不明である[†]。そこで本研究ではジルコニア固体電解質を用いた酸素濃淡電池において $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を標準極として実験原理の項で示すように起電力値から直接 Fe_3O_4 の活量を求めることにした。

[†] Tretyakov の研究に関しては本研究を開始する時点では詳細は全く不明であったが、本実験終了後、秋田大学教授斎藤安俊先生の御好意により文献(10)で示す単行本を参照することができた。しかしながら実験方法、結果の概要しか記載されておらず、細部については不明である。

II. 実験原理

ジルコニア固体電解質を用いたつぎのような酸素濃淡電池を構成する。

この電池において

左極では

右極では

ここでスピネル固溶体と Fe_2O_3 との相互の溶解度が無視できるような条件下では式(1)、(2)より電池の全反応として

が得られ、この反応に対して式(4)が得られる。

$$\Delta \bar{G}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = -EF = RT \ln a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$$
 (4)

ここで $\Delta \bar{G}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$: Fe_3O_4 の相対的部分モル自由エネルギー、 E : 電池の起電力、 F : ファラデー定数、 R : ガス定数、 T : 絶対温度であり、 $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ は Fe_3O_4 の活量で基準状態は Fe_2O_3 と平衡する Fe_3O_4 である。式(4)を用いると E を測定することによりその温度における $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ スピネル固溶体中の Fe_3O_4 の活量が算出できる。

III. 実験方法

1. 試料

標準極の $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 極は 99.5% 純度の電解鉄粉(東邦亜鉛株式会社)と試薬特級の Fe_2O_3 粉末(関東化学株式会社)を Fe_2O_3 : Fe_3O_4 がモル比ではほぼ 1 : 1 になるように秤量、混合しアルミナ質タンマン管に入れ Ar 雰囲気下で 1000°C 、24 hr の熱処理を行なって作製した。測定極はつぎのようにして作製した。試薬特級の ZnO 粉末(和光純薬工業株式会社)と上述の Fe_2O_3 粉末とを ZnFe_2O_4 の組成になるように秤量、混合しアルミナルツボに入れ空気中で 950°C 、5 day の熱処理を行なって作製した。つぎに、あらかじめ Fe と Fe_2O_3 とから標準極と同様の方法で Fe_3O_4 を作製し、それに ZnFe_2O_4 を所定の量だけ混合し $2\sim 3\text{ t/cm}^2$ で圧粉し Ar 雰囲気中で $900\sim 950^\circ\text{C}$ 、5 day の熱処理によって各組成のスピネル相を作製した。それぞれの熱処理段階で X 線ディフラクトメーターによって所定の相以外は存在していないことを確かめた。スピネル相の組成は熱処理中の重量変化が無視できたので秤量時の値を用いた。このようにして作製したスピネル相をメノウの乳鉢で十分細かくすりつぶし、スピネル相 : Fe_2O_3 がモル比ではほぼ 2 : 1 になるように Fe_2O_3 を加えて混合し再び 4 t/cm^2 で圧粉し Ar 雰囲気中で 950°C 、2 day の熱処理を行なってから急冷して測定極とした。

2. セ ル

装置と測定方法は固体合金の熱力学的性質を求めた前報⁽¹¹⁾とほとんど同様であるので概略のみにて示すことにする。標準極の $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ をアルミナルツボに入れ、平底のジルコニアルツボ(外径 10 mm, 内径 8 mm, 高さ 40 mm 日本化学陶業株式会社)をその上に押しつける。アルミナルツボとジルコニアルツボとの隙間はアルミナ粉末とアルミナ質セメント(セラマボンド, アレムコ社)で充填され標準極が閉じ込められた形になっている。白金リード線は両極の電気抵抗が大きいので可能な限り固体電解質に接触するようにした。炉内は清浄した Ar で常にわずかに正圧を保つようにし起電力測定にはデジタルボルTMeter (横河電機株式会社 Type 2502)を用いた。

IV. 実験結果

セル [1] の起電力と温度との関係を Fig. 1 に示す。これは同一組成について 2~4 個の試料について実験して得られたものである。あらかじめ測定極を 900~950°C で長時間の熱処理を行なっているため、所定の温度に達して 10 hr 余りの比較的短時間で安定な起電力が得られた。それ以後は温度と組成によって異なるが 2~10 hr で平衡起電力が得られた。測定温度幅は可能な限り広い方が望ましいが、低温では平衡に達するのに長時間を要し、高温では Fe_2O_3 とスピネル相とが溶解度を有すること、あるいは ZnFe_2O_4 の高濃度側では起電力が大きくなり安定した起電力が得難くなることなどによって制限が出てくる。温度一定で平衡起電力が得られてからつぎの温度に設定するさい

Fig. 1 Temperature dependence of the e.m.f. of the cell.
(-) $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 + \text{CaO}/$
 $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}, \text{Fe}_2\text{O}_3(+)$.

に、急激に降温すると安定な起電力が得られないことがあり、できるだけゆっくりと降温するように努めた。測定はなるべく昇温と降温を交互にくり返して行なった。また起電力測定前後の試料について X 線ディフラクトメーターによってスピネル相の (731) 面のピーク位置が変化していないことを確かめ、測定中に試料の酸化・還元はないものと考えた。

Fig. 1 からわかるように E と T とはよい直線関係を満足するが前報⁽¹¹⁾までの固体合金の場合に比べると、起電力のばらつきが少し大きくなっている ($\pm 0.7 \sim \pm 2.4$ mV)。その傾向は ZnFe_2O_4 の高濃度側で著しい。Fig. 1 の結果を最小二乗法で処理した結果を Table 1 に示す。誤差は標準偏差を表わす。この結果と式 (4) とを使って求めた 900°C における活量曲線を Fig. 2 に示す。 $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ の誤差は Table 1 の起電力の誤差から 3% 程度であることがわかる。 $a_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$ は次式から算出した。

$$\ln a_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = \ln X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} - X_{\text{Fe}_3\text{O}_4} X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \int_0^{X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} dX_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \quad (5)$$

Table 1 Temperature dependence of the e.m.f. of the cell. (-) $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 + \text{CaO}/$
 $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}, \text{Fe}_2\text{O}_3(+)$.

$X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	E.M.F. (mV)	Temperature (°C)
0.1	$29.6 + 0.1530 T (^{\circ}\text{K}) \pm 2.4$	731~963
0.2	$-74.7 + 0.1855 T (^{\circ}\text{K}) \pm 1.4$	803~1001
0.3	$-12.9 + 0.1079 T (^{\circ}\text{K}) \pm 1.4$	833~1016
0.4	$-29.4 + 0.0945 T (^{\circ}\text{K}) \pm 1.2$	840~1002
0.5	$-20.3 + 0.0743 T (^{\circ}\text{K}) \pm 1.2$	854~1091
0.6	$5.6 + 0.0391 T (^{\circ}\text{K}) \pm 1.2$	850~1097
0.7	$6.8 + 0.0259 T (^{\circ}\text{K}) \pm 1.1$	855~1091
0.8	$9.0 + 0.0109 T (^{\circ}\text{K}) \pm 0.8$	841~1138
0.9	$2.9 + 0.0065 T (^{\circ}\text{K}) \pm 0.7$	863~1118

Fig. 2 Activity-composition curves for magnetite and zincferrite in $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ spinel solid solutions, based on data obtained in this investigation (solid lines), data by Tretyakov (Δ), and data of Benner and Kenworthy (dotted lines).

Fig. 3 Diagram showing partial and integral free energies of formation of Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 spinel solid solutions from the components Fe_3O_4 and ZnFe_2O_4 at 900°C .

Fig. 4 Diagram showing integral free energy of formation (ΔG) and excess free energy of formation (ΔG^{EX}) of Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 solid solutions from the components Fe_3O_4 and ZnFe_2O_4 based on data obtained in this investigation (solid line, at 900°C) and data of Benner and Kenworthy (dotted line, at 1100°C).

ただし

$$\alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{\ln r_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{(1 - X_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2}$$

ここで X_i は i のモル分率, r_i は i の活量係数を表す. $\alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ は ZnFe_2O_4 の高濃度側でわずかに Raoult の法則から正に偏倚し, Fe_3O_4 の高濃度側では Raoult の法則に大体従う結果が得られた. 比較のために Benner ら⁽⁹⁾ のガス平衡法による 1100°C の結果と Tretyakov⁽¹⁰⁾ の起電力法による 900°C の結果を Fig. 2 に併記した. Benner らの結果は本研究結果に比べて高温での値であるが Raoult の法則から著しく正に偏倚している. また Tretyakov の結果は負に偏倚している.

Table 1 の結果と式 (4), (5) を用いて求めた 900°C における生成自由エネルギー $\Delta \bar{G}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, $\Delta \bar{G}_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$, $\Delta G (= X_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \Delta \bar{G}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} \Delta \bar{G}_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4})$ を Fig. 3 に示す. ΔG は $X_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.5$ あたりで最小値を示した. Fig. 4 には 900°C における ΔG , $\Delta G^{\text{EX}} (= \Delta G - \Delta G^{\text{Ideal}})$ および Benner らの 1100°C における ΔG を示す. 本研究結果は ΔG , ΔG^{EX} とともに組成に対してほぼ対称な形状を示し, ΔG^{EX} は全組成にわたって正の小さな値を示した.

V. 考 察

セル [1] において左右両極の Fe_2O_3 の化学ポテンシャルが互いに等しいという条件が満足されるならば式 (4) が成立し, 起電力値から Fe_3O_4 の活量を求めることができる. その条件は (1) Fe_2O_3 の組成幅があまり広くないこと, (2) Fe_2O_3 中へのスピネル相の溶解度が小さいことの 2 点によって満足される. (1) は Fe-O 系の状態図⁽⁸⁾から考えてほぼ満足される. (2) は久島ら⁽⁶⁾, 山口ら⁽⁷⁾ の Zn-Fe-O 系の状態図の研究結果から 1050°C より高い温度ではだいに Fe_2O_3 と ZnFe_2O_4 (あるいは ZnFe_2O_4 と ZnO) の溶解度が大きくなるが, 1050°C あたりより低い温度では ZnFe_2O_4 と Fe_2O_3 との溶解度は無視しうほど小さいことがわかっている. 本研究の温度範囲であれば条件を満たしていることがわかる. また P_{O_2} を一定に保つために Fe_2O_3 を添加しているので, スピネル相は常に Fe_2O_3 相と平衡しているような組成となっていることに注意する必要がある. この Fe_2O_3 は起電力法によって合金中の活量測定を行なう場合に添加される酸化物と同じ役目をする. もしスピネル相と Fe_2O_3 とが大きな溶解度をもつならば Fig. 5 に示すように Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 が化学量論的組成 a および b から大きくずれて a'-b' の上で測定を行なうことになる. 状態図から本研究はこの溶解度が無視できるすなわち a と a', b と b' が一致すると考えられるような温度で測定しているが温度が高くなると aa', bb' が大きくなり活量に大きな誤差を含むようになる.

次にスピネル相が Fe_2O_3 と共存する場合の酸素分圧について考える. セル [1] の起電力は式 (6) で表わされる.

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{spinel} + \text{Fe}_2\text{O}_3)}{P_{\text{O}_2}(\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad (6)$$

Fig. 5 Schematic diagram of the Fe_2O_3 -FeO-ZnO system.

Rapp の著作⁽¹²⁾に

$$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (7)$$

に対して

$$\Delta G^\circ = -59000 + 33.9T \text{ cal} \quad (8)$$

が与えられているので、この式と Table 1 の E とを用いて 900°C における P_{O_2} を算出すると Fig. 6 のような P_{O_2} の組成依存性が得られた。これは Fe_2O_3 と共存するスピネル相の示す酸素分圧である。図中の +印は $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の示す酸素分圧である。空気を標準極にして Tretyakov⁽¹⁰⁾ が決定した結果を Δ 印で示した。両者にはかなり大きな差がある。固体電池起電力法によって熱力学的性質を測定する場合、陰陽両極の酸素分圧差はつぎのような理由から小さい方が望ましい。分室法でない場合でも雰囲気気を介しての両極間の相互作用が大きくなると、分室法の場合でも電解質の permeability などの影響が小さくなる。Tretyakov は $\text{air}/\text{ZrO}_2 + \text{CaO}/(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$, Fe_2O_3 なるセルを用いて得られた P_{O_2} を示しているが、起

Fig. 6 Equilibrium oxygen pressures for the coexistence of hematite (or zinc oxide) and spinel type solid solutions at 900°C .

電力値は示されていないので彼の示した P_{O_2} から起電力を計算すると Table 2 の第 2 列のような値が得られ、 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 + \text{CaO}/(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$, Fe_2O_3 のセルの起電力としては Table 2 の第 3 列のような値が得られる。Table 2 より Fe_3O_4 の濃度が非常に低いところでは起電力(の絶対値)は空気を標準極に用いた方が小さいが、 $X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ が 0.2 より大きくなれば $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ を用いた方がはるかに小さな値となり実験的に有利になることがわかる。さらに空気を標準極に用いる場合にはジルコニア底面へ吹きつける空気量の調節などに注意を払う必要がある。これらの点から Tretyakov の空気をを用いる方法よりも本研究のように $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ を用いた方がよいことがわかるが、Fig. 6 で両者の差が ZnFe_2O_4 の高濃度側で大きくなることは説明できない。Popov ら⁽¹³⁾は $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ を用いたガス平衡法によって ZnO と平衡するスピネル相の示す酸素分圧を測定し $\log P_{\text{O}_2}(900^\circ\text{C}) = -11.74 - 6.06x + 2.76x^2$ を得た。ただし x は Fe_3O_4 のモル分率を表わす。この結果を Fig. 6 に併記した。 P_{O_2} の組成依存性の傾向は本研究の Fe_2O_3 と共存するスピネル相の場合とよく類似した形を示しているが、 Fe_2O_3 と共存する場合の方が P_{O_2} は非常に高いことがわかる。

Table 2 The e.m.f. of the cell, Reference electrode $/\text{ZrO}_2 + \text{CaO}/(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$, Fe_2O_3 , calculated from the data by Tretyakov at 900°C .

$X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	E.M.F. (mV)	
	Reference electrode air	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
0	-147.3	226.3
0.2	-188.3	190.2
0.4	-233.9	139.6
0.6	-295.8	78.5
0.8	-339.2	34.3
1	-373.5	0

つぎに Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 スピネル相の中の活量について考える。Fig. 2 に示したように活量曲線は Benner らの結果が Raoult の法則から著しく正に偏倚しているのに対して本研究結果は Raoult の法則に近い傾向を示している。また Benner らの結果は Fe_3O_4 の高濃度側における $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ は Raoult の法則に従っていない。Benner らの結果は高温におけるスピネル固溶体の広い組成幅内における Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 系の活量を表わし、さらに化学量論的組成の Fe_3O_4 と ZnFe_2O_4 を標準状態にとっている。本研究結果は Fe_2O_3 を共存させたスピネル固溶体中の活量を表わしているが Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 ともにほとんど化学量論的組成と考えられる低い温度での測定であるので本来は活量の組成依存性の傾向は同様であるはずである。現在のところこの両者の結果のくい違いの原因は不明である。Tretyakov の結果は全組成にわたって Raoult の法則から負に偏倚している。 P_{O_2} は $\text{air} > \text{spinel} + \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の順

になっていて, air と spinel + Fe_2O_3 の起電力を E_1 , spinel + Fe_2O_3 と Fe_3O_4 + Fe_2O_3 の起電力を E_2 であるとするとき, 空気を用いた Tretyakov の方法では E_1 の値が大きくなり実測される起電力が真の値より小さく測定される可能性がある. したがって活量に換算するときに用いる起電力は真の値 E_2 より大きい値が算出され, 結果として小さな活量値を与えることになる. Fe_3O_4 と ZnFe_2O_4 の酸素パラメーター $u^{(1)}$ がそれぞれ 0.379 と 0.380, 格子定数 $a^{(1)}$ が 8.39 と 8.42 Å とかなり類似している. また Miyata⁽¹⁴⁾ の全組成範囲にわたる格子定数の測定結果が Vegard の法則に従っているので理想溶体に近い性質を表わしていると考えられ, これらは本研究結果が示す活量が Raoult の法則に近いことと矛盾しないと考えられる. スピネル固溶体中の活量が測定されている例⁽⁴⁾⁽⁵⁾は今のところ少ないので系統的な比較はできないが, 正スピネル-正スピネル, 逆スピネル-正スピネルあるいは逆スピネル-逆スピネルなどの固溶体についての測定がなされるとさらに詳しい検討が期待できる.

VI. 結 言

Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 スピネル固溶体が Fe_2O_3 と共存できることを利用して, ジルコニア固体電解質を用いた起電力法により 850~1050°C の温度で全組成範囲について熱力学的諸量を求めつぎのような結果が得られた.

(1) Fe_3O_4 の活量は ZnFe_2O_4 の高濃度側では Raoult の法則からわずかに正に偏倚し, Fe_3O_4 の高濃度側では大体 Raoult の法則に従う.

(2) Gibbs-Duhem の式を使って得られた ZnFe_2O_4 の活量は全組成範囲にわたって Raoult の法則からわずかに正に偏倚する.

(3) Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 からのスピネル相の生成自由エネルギーは組成に対してほぼ対称の形状を示し, 理想溶体の値と比較して絶対値がわずかに小さい.

文 献

- (1) たとえば N.N.Greenwood: *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, Butterworth & Co.Ltd., London, (1968), Chap.5 (佐藤経郎, 田巻繁共訳: イオン結晶, 格子欠陥と不定比性, 培風館, 1974)).
- (2) A.Navrotsky and O.J.Kleppa: J.Inorg.Nucl.Chem., **29**(1967), 2701; **30**(1968), 479; F.Müller and O.J.Kleppa: *ibid.*, **35**(1973), 2673.
- (3) H.Schmalzried: Z.Phys.Chem.N.F., **25**(1960), 178; J.D.Tretyakow und H.Schmalzried: Ber.Buns.Phys.Chem., **69**(1965), 396; **70**(1966), 180 など.
- (4) E.Aukrust and A.Muan: Trans.Met.Soc.AIME, **230**(1964), 378, 1395; K.Schwerdtfeger and A.Muan: *ibid.*, **239**(1967), 1114.
- (5) N.G.Schmahl, B.Frisch und G.Stock: Arch.Eisenhüttenw., **32**(1961), 297; N.G.Schmahl und H.Dillenberg: Z.Phys.Chem.N.F., **65**(1969), 119.
- (6) I.Kushima and T.Amanuma: Mem.Fac.Eng.Kyoto Univ., **16**(1954), 191; 日本鉱業会誌: **72**(1956), 81.
- (7) T.Yamaguchi and T.Takei: Sci.Pap.I.P.C.R., **53**(1959), 207.
- (8) M.Hansen and K.Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co.Inc.N.Y., (1958), 684.
- (9) R.L.Benner and H.Kenworthy: Bureau of Mines [United States] (1966), Report of investigations 6769.
- (10) Y.D.Tretyakov: Termodinamika Ferritov, Izdat.«Khimiya»Leningradskoe Otdel., (1967), Glaba I X.
- (11) 片山 巖, 青木松秀, 幸塚善作: 金属学会誌, **39**(1975), 1210.
- (12) R.A.Rapp: *Techniques of Metals Research*, Ed. by B.F.Bunshah, *Physicochemical Measurements in Metals Research*, vol **IV**, Part 2, Interscience Pub., N.Y., (1970), Chap.6 C.
- (13) G.P.Popov, M.I.Simonova and T.A.Ugol'nikova: Dokl.Akad.Nauk SSSR, **148**(1963), 357.
- (14) N.Miyata: J.Phys.Soc.Japan, **16**(1961), 1291.