1273 K における $\text{FeO-M}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{Li}$) 固溶体と ガス中酸素の平衡

井口義章* 天弘義一** 平尾次郎***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 3 (1986), pp. 282-287

Equilibrium Between $\text{FeO-M}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{Li}$) Solid Solution and
Oxygen in Gas Phase at 1273 K

Yoshiaki Iguchi*, Yoshikazu Amahiro** and Jiro Hirao***

The compositions of $\text{FeO-M}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{Li}$) solid solution in equilibrium with $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ mixture of fixed compositions at 1273 K were determined by analysis by means of a reduction method and a fire flame method. The concentration of cation vacancy calculated on the assumption of no interstitial cation-defect was smaller than that in hypothetical ideal binary solutions $\text{FeO-M}_2\text{O}$. The vacancy concentration was tried to be calculated as a function of the content of M_2O in the consideration of two external reactions, (13) and (14). The values of $\log K_{13}$ and $\log K_{14}$ were able to be expressed by linear functions of the concentration of M in the lattice, although the apparent equilibrium constants were dependent on the defect concentration and oxygen pressure.

(Received October 18, 1985)

Keywords: wustite solid solution, alkaline metals, cation vacancy association, redox equilibria

I. 緒 言

Fe-Na-O 系の酸化物は、高炉内反応、原子炉の冷却剤としての液体ナトリウム中の溶存酸素によるステンレスの腐食反応において重要である。この系の状態図とその中の複合酸化物の熱力学的研究は最も新しい Staffansson らの研究⁽¹⁾をはじめいくつかの研究⁽²⁾⁻⁽¹²⁾が報告されている。しかし、この系のウスタイト固溶体については、Fe あるいは Fe_3O_4 固溶体と平衡にあるウスタイト固溶体についての Balkhi ら⁽²⁾⁽¹¹⁾、Staffansson らの研究⁽¹⁾があるにすぎない。

本研究は酸素分圧一定のもとで平衡させたウスタイト固溶体の組成を分析することによって、ウスタイト固溶体の熱力学的研究を行った。また、Na と同じ Ia 族に属する Li の酸化物を含むウスタイトについても研究した。ただし、K は K_2O の蒸気圧が高く、本研究で採用した方法では実験できなかった。

II. 試 料

1. 平衡試料の調製

試薬特級の Fe_2O_3 (関東化学(株))、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 を出発物質として使用した。 Fe_2O_3 は 1573 K での 3.6 ks の焼

成、粉碎の後、250 mesh 以下の粉体として使用した。十分に乾燥した粉体を秤量し、高純度アルミナ乳鉢で 1.8 ks 混合し、直径 1.5 cm 約 3 g のタブレットに圧縮成型した。このタブレット状圧粉体を白金ボートに入れ、1173, 1273 K で $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比を調整した $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスと反応させた。反応は 3 段階で進行する。第 1 段階 (28.8 ks) では、まず $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガス中で Fe_2O_3 の FeO への還元、 M_2CO_3 ($\text{M}:\text{Na}, \text{Li}$) の M_2O への分解、 M_2O の FeO 中への固溶が進行する。第 2 段階 (129.6 ks) では精製された Ar 中で M_2O の FeO 中への固溶が十分に進行する。そして、第 3 段階 (21.6 ks) では、 $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガス中で FeO 固溶体と雰囲気ガスとの平衡が進行する。ただし、1173 K での平衡試料の調製では、第 2 段階の反応を Ar 雰囲気中で 1273 K において 151.2 ks 行い、 M_2O の FeO 中への均一固溶を促進させた。 M_2O の蒸気圧が前報⁽¹³⁾の MeO ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) と比較して高いので、圧粉体からの M_2O の蒸発を防ぐため、圧粉体は同じ組成の粉体混合物中に埋め込まれた。異種酸化物の秤量時混合割合と反応条件を Table 1 に示した。反応の終了した試料は、反応温度で十分に Ar ガスに置換したのち、1073 K まで炉冷却し、その後反応管を炉から取り出して冷却した。

なお、本研究の実験方法では、1373 K 以上の温度では

* 名古屋工業大学材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

** 名古屋工業大学大学院生、現在：愛知製鋼株式会社 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Nagoya. Present address: Aichi Steel Works Ltd., Tokai)

*** 名古屋工業大学名誉教授 (Emeritus Professor, Nagoya Institute of Technology)

Table 1 Mole ratio of Fe to Na or Li in the mixtures of starting materials and experimental condition for the equilibration between wustite solid solution and oxygen in the gas phase.

Mole ratio		Temperature(K)	P_{H_2O}/P_{H_2}
$n_{Fe} : n_{Na}$	97.5 : 2.5	1173	35/65
	95.0 : 5.0	1273	50/50
	92.9 : 7.1		30/70 15/85
$n_{Fe} : n_{Li}$	97.5 : 2.5	1173	35/65
	95.0 : 5.0	1273	50/50
	92.5 : 7.5		30/70 15/85

平衡試料調製時の M₂O の蒸発により, 1073 K 以下の温度では平衡到達時間の指数関数的増加のための困難を伴うため実験は 1273 K で行い, 一部の実験を 1173 K で行った.

2. M₂O の FeO 中への固溶の確認

まず, X線ディフラクトメーターを使用して CoK α 線による X 線回折を行い, FeO 固溶体の格子定数を測定した. $\cos^2 \theta \rightarrow 0$ への外挿によって得られた格子定数と $n_M/(n_{Fe} + n_M)$ 比の関係を Fig.1 に示す. ここで n_M , n_{Fe} は FeO 固溶体中の M, Fe の mol 数である. Na₂O を固溶した FeO, Li₂O を固溶した FeO ともに直線関係を示し添加した M₂CO₃ から生成した M₂O の全量が FeO 中に固溶したと推定される. 一部の試料についての試料調製時間をさらに 72 ks 延長した平衡試料の格子定数も Fig.1 の直線関係の標準偏差内にあった.

さらに, 平衡試料を切断研磨後 EPMA による分析を行ったが析出物は見られず一定の強度分布を示した.

以上のことから, 平衡試料調製の反応時間は本研究の条件で十分であり, 共存する M₂O の全量が FeO 中に固溶したと推定される.

Fig.1 Change in the lattice parameter of wustite solid solution with the doping of Na₂O and Li₂O.

III. 平衡試料の分析

1. 分析法

ウスタイトを冷却するとき起こりうる Fe₃O₄ の析出と, 833 K における共析分解は, 水中に急冷しても防ぎ切

れないことが分かっている⁽¹⁴⁾ので, その影響を直接受ける 2 価と 3 価の鉄を化学分析するよりも分解・析出の影響を受けない水素還元法を採用した. 水素還元法では, 前報⁽¹³⁾における異種酸化物 MeO と異なり, 本研究における Na₂O は還元され易く, Na として蒸発するため, 平衡試料とその還元試料中の M の濃度も炎光分析により決定した.

作製した平衡試料 4 個のうち 3 個を純 Ni 板製ポート (15 mm × 15 mm × 3 mm 約 0.8 g) に 1 個ずつ入れ, 1373 K で 14.4 ks 水素で還元した. 還元後も白金アスベスト炉と乾燥剤を通して精製した H₂ 中で室温まで冷却して, 取り出したのちただちに秤量した. この際 Ni ポートの質量変化は全く観察されなかった.

炎光分析により, 平衡試料 4 個のうち 1 個と還元された平衡試料 3 個のうち 1 個について M の濃度を決定した. 分析に際しては, 各試料を SS 級塩酸 20 cm³ に溶解し, 蒸留水で 1000 cm³ に希釈した. 標準溶液は Fe と Cl について分析試料と同じ濃度になるように調製した.

2. 分析値からの成分率の計算

平衡試料中の元素 Fe, Na, O の mol 数, n_{Fe} , n_{Na} , n_O を決定するためには各元素の質量 W_{Fe} , W_{Na} , W_O を決定しなければならない. 熱力学データによって検討すると Na₂O は還元され易いので還元された平衡試料は Fe と Na から構成されているとして, つぎの計算を行った.

$$W_{Fe} = W_{Fe,Na^*} - W_{Na^*} \quad (1)$$

$$W_{Na} = C_{Na} \cdot W_{(Fe,Na)O} \quad (2)$$

$$W_O = W_{(Fe,Na)O} - W_{Fe} - W_{Na} \quad (3)$$

ここで, W_{Fe,Na^*} : 還元後の平衡試料の質量 (mg)

W_{Na^*} : 還元後の平衡試料中の Na の質量 (mg)

C_{Na} : 平衡試料中の Na の濃度 (mg Na · (mg 試料)⁻¹)

$W_{(Fe,Na)O}$: 平衡試料の質量 (mg)

さらに W_{Na^*} はつぎの関係から求めた.

$$W_{Na^*} = C_{Na^*} \cdot W_{Fe,Na^*} \quad (4)$$

ここで C_{Na^*} : 還元された平衡試料中の Na 濃度 (mg Na (mg 試料)⁻¹)

一方 Li₂O を含む平衡試料については, 熱力学データから Li₂O はほとんど還元されないと考えられるので還元された平衡試料は Fe と Li₂O から構成されているとして計算を行った. 式 (2), (3) は Na を Li で置き換えれば同じ式が利用できる. 式 (1), (4) の代りに式 (5), (6) を使った.

$$W_{Fe} = W_{Fe,Li_2O^*} - W_{Li_2O^*} \quad (5)$$

$$W_{Li_2O^*} = \frac{M_{Li_2O}}{2M_{Li}} \cdot C_{Li^*} \cdot W_{Fe,Li_2O^*} \quad (6)$$

ここで W_{Fe,Li_2O^*} : 還元後の平衡試料の質量 (mg)

$W_{Li_2O^*}$: 還元後の平衡試料中の Li₂O の質量 (mg)

C_{Li^*} : 還元された平衡試料中の Li の濃度 (mg Li · (mg 試料)⁻¹)

M_{Li} , M_{Li_2O} : Li の原子量, Li₂O の分子量

以上の計算式によって n_{Fe} , n_M , n_O が求められる。さらに, カチオンの侵入型欠陥はないとの仮定のもとに, カチオンサイトの総数に対するカチオン構成要素 Fe_{Fe} , Fe_{Fe}^* , M_{Fe} , V_{Fe} の占めるサイトの分率は式 (7) ~ (10) によって求めることができる。

$$(M_{Fe}) = n_M / n_O \quad (7)$$

$$(V_{Fe}') = 1 - (n_{Fe} + n_M) / n_O \quad (8)$$

$$(Fe_{Fe}') = 2(V_{Fe}') + (M_{Fe}) \quad (9)$$

$$(Fe_{Fe}^*) = 1 - (M_{Fe}) - (V_{Fe}') - (Fe_{Fe}') \quad (10)$$

カチオン構成要素の表示は Kröger と Vink の表示法⁽¹⁵⁾ によった。また各構成要素の分率は () で囲んで (M_{Fe}) 等で表わした。

IV. 実験結果

III.2 の計算式によって平衡試料中の構成元素の質量と mol 数を求めた。その結果をウスタイト領域中の等酸素圧線として, Balkhi ら⁽²⁾⁽¹¹⁾ によって報告されている Fig.2 の $FeO-Fe_2O_3-Na_2O$ 系の 1273 K における等温断面図上にプロットした。さらに $Y = n_M / (n_{Fe} + n_M)$ と $X = n_O / (n_{Fe} + n_M)$ の関係として Fig.3, 4 にプロットした。また Fig.3, 4 には $Fe_{x_0}O$ を M_2O で単純に希釈したときの Y と X の関係を

$$Y = 2N_{M_2O} / (N_{FeO} \cdot x_0 + 2N_{M_2O})$$

$$X = 1 / (N_{FeO} \cdot x_0 + 2N_{M_2O})$$

から計算して一点鎖線で示した。ここで, N_{FeO} , N_{M_2O} は $Fe_{x_0}O$ と M_2O 総 mol 数に対する $Fe_{x_0}O$, M_2O の mol 分率を示すパラメーターである。

いずれの実験結果も一点鎖線の関係より X 値が小さいことが注目される。

Fig.2 Variation in the composition of wustite with the dissolution of Na_2O at three pressures of oxygen at 1273 K, which was superposed the $FeO-Fe_2O_3-Na_2O$ phase diagram at 1273 K by Balkhi *et al*⁽²⁾.

Fig.3 Variation of Y (mole fraction of Na to total moles of metals) with X (mole fraction of oxygen to total moles of metals) at the three pressures of oxygen. -----: phase boundaries of wustite solid solution. ———: relation between Y and X calculated on the assumption of an ideal solid solution in the binary system of $FeO-Na_2O$.

Fig.4 Variation of Y (mole fraction of Li to total moles of metals) with X (mole fraction of oxygen to total moles of metals) at the three oxygen pressures. -----: relation between Y and X calculated on the assumption of an ideal solid solution in the binary system of $FeO-Li_2O$.

V. 考 察

1. Fe-Na-O 系についての従来の結果との対応

Balkhi ら⁽²⁾⁽¹¹⁾ は Fig.2 に示した Fe と平衡する Na ウスタイト, マグネタイトと平衡する Na ウスタイトの組成

をカプセル中で平衡させたのち急冷した試料の化学分析によって決定した。本研究の 50%H₂-50%H₂O の等酸素圧線——Elliott, Gleiser の熱力学データ⁽¹⁶⁾から計算した酸素分圧 $P_{O_2}=2.87 \times 10^{-10}$ Pa——は彼らの求めた Fe と平衡した Na ウスタイトの組成を越えている。

理論的に Fe と FeO 平衡の酸素分圧より大きい 50%H₂-50%H₂O の等酸素圧線は Fe と Na ウスタイト平衡線を越えない。Balkhi ら⁽²⁾は分析精度を良くするためカプセル中で Fe と Na ウスタイトを分離して気相を通じて平衡させる方法を採用しており、彼ら自身も記しているようにこの点が平衡値を得るのに不十分である。これが不一致の一因と考えられる。

また 15%H₂-85%H₂O の等酸素圧線—— $P_{O_2}=9.22 \times 10^{-9}$ Pa——は Balkhi ら⁽²⁾の報告しているマグネタイトと平衡したウスタイトの組成を越えている。彼らは急冷した試料の磁気分析から試料中のマグネタイト量を算出し、マグネタイト中の Na 濃度とウスタイト中の Na 濃度の関係を仮定して、上記組成を決定した。しかし、ウスタイトを急冷する際に——特にマグネタイトとの平衡組成に近いウスタイトほど顕著に——マグネタイトが析出することはよく知られている事実⁽¹⁴⁾であり、Balkhi ら⁽²⁾はウスタイト領域を狭く見積り過ぎている。これが本研究との不一致の一因と考えられる。

また、最近 Dai ら⁽¹⁾が Fe と Na ウスタイト平衡の酸素分圧を安定化ジルコニアを使ったセルによって測定しているが、Na ウスタイトの組成が明確に示されていないし理論上明確に示せないはずなので本研究との比較に使えない。

なお、Li ウスタイトについてはこれまで研究されていない。

2. 熱力学的検討

まず始めに FeO 固溶体のカチオン構成要素間に会合錯体は生成されないとの仮定のもとに反応式(11), (12)によって解析を行った。

しかし、実験結果をこれらの式によって整理したところ、反応の見掛けの平衡定数 K'_{11} , K'_{12} の対数は (V_{Fe}') , (M_{Fe}) の複雑な関数となった。そこで、構成要素間に会合錯体が生成されるとして以下に考察を進めた。

前報⁽¹³⁾のアルカリ土類金属酸化物を固溶した FeO については、カチオン構成要素は $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\times}$, Fe_{Fe}' , $\text{Me}_{\text{Fe}}^{\times}$, V_{Fe}' が考えられる。MeO の種類によって (V_{Fe}') が大きく異なる実験結果を説明するため、 $\text{Me}_{\text{Fe}}^{\times}$ と他の構成要素の間の相互作用としては静電的相互作用は考えられず、イオン半径の違いから生ずる $\text{Me}_{\text{Fe}}^{\times}$ のまわりの弾性歪を緩和する $\text{Me}_{\text{Fe}}^{\times}$ と V_{Fe}' の相互作用を考えた。

アルカリ金属酸化物を固溶した FeO については、カチ

オン構成要素は $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\times}$, Fe_{Fe}' , M_{Fe}' , V_{Fe}' が考えられ、イオン半径の違いによる M_{Fe}' のまわりの弾性歪を緩和する M_{Fe}' と V_{Fe}' の相互作用の外に静電的相互作用として M_{Fe}' と V_{Fe}' の間の斥力的相互作用、 V_{Fe}' と Fe_{Fe}' , M_{Fe}' と Fe_{Fe}' の間の引力的相互作用が考えられる。FeO 固溶体は NaCl 構造であるからカチオン、アニオンとも配位数 6 である。このときの Fe^{2+} , Na^{+} , Li^{+} のイオン半径⁽¹⁷⁾はそれぞれ 0.077, 0.102, 0.074 nm である。イオン半径についてみると $\text{Na}^{+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Li}^{+}$ であるにもかかわらず、Fig. 3, 4 に示したように Na_2O と Li_2O がほとんど同じ挙動を示していることから、本研究では静電的相互作用の方が大きいと考えた。

FeO-Fe₂O₃-MgO 系固溶体と酸素の平衡についての Engell ら⁽¹⁸⁾の研究では $[\text{Fe}_{\text{Fe}}\text{V}_{\text{Fe}}'\text{Fe}_{\text{Fe}}]$ の電氣的に中性な会合錯体の生成が考えられている。また、 $[\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{V}_{\text{Mg}}'\text{Fe}_{\text{Mg}}]$ のかたちの会合錯体はメスバウアスペクトル測定⁽¹⁹⁾によって存在が確められている。これに対応して考えれば、本研究においては $[\text{Fe}_{\text{Fe}}\text{V}_{\text{Fe}}'\text{Fe}_{\text{Fe}}]$ と $[\text{M}_{\text{Fe}}\text{Fe}_{\text{Fe}}]$ の 2 つの会合錯体の生成を考えるのが妥当であろう。2 つの会合錯体生成反応は式(13), (14)で表わされる。

ここでつぎの関係が成立する。

$$\Sigma(\text{V}_{\text{Fe}}') = ([\text{Fe}_{\text{Fe}}\text{V}_{\text{Fe}}'\text{Fe}_{\text{Fe}}]) \quad (15)$$

$$\Sigma(\text{Fe}_{\text{Fe}}) = 2([\text{Fe}_{\text{Fe}}\text{V}_{\text{Fe}}'\text{Fe}_{\text{Fe}}]) + ([\text{M}_{\text{Fe}}\text{Fe}_{\text{Fe}}]) \quad (16)$$

$$\Sigma(\text{M}_{\text{Fe}}) = ([\text{M}_{\text{Fe}}\text{Fe}_{\text{Fe}}]) \quad (17)$$

ただし、 Σ は合計を意味する。

式(15)~(17)において FeO と M₂O が擬 2 元系であり、M₂O の固溶量が小さいので FeO については Raoult 則が M₂O については Henry 則が成立しているとみなすことができる。FeO と M₂O の活量は擬 2 元系としてのそれぞれの mol 分率 N_{FeO} , $N_{\text{M}_2\text{O}}$ に比例する。平衡酸素分圧 P_{O_2} は反応 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の標準生成自由エネルギーの文献値⁽¹⁶⁾を使って計算した。実験結果から計算した濃度を代入して求めた見掛けの平衡定数 K'_{13} , K'_{14} を Fig. 5, 6 に示す。log K'_{13} は 1173, 1273 K と (M_{Fe}') と直線的関係にある。一方、log K'_{14} も 1173, 1273 K の 2 つの温度において (M_{Fe}') と直線的関係にある。Fig. 5, 6 において各 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比ごとに最小自乗法によって log K'_{13} , log K'_{14} と (M_{Fe}') の間の直線関係の方程式を求め、その方程式にもとづいて Y と X の関係を計算した結果は Fig. 3, 4 の実験結果をほぼ再現することができた。ただし、 K'_{14} は $N_{\text{M}_2\text{O}}/(\text{M}_{\text{Fe}}')^2$ を含むので $(\text{M}_{\text{Fe}}') \rightarrow 0$ のとき無限大に近づく。従って Fig. 6 で直線関係が成立するのは (M_{Fe}') の実験濃度範囲に限られる。

log K'_{13} , log K'_{14} は T の関数であるばかりでなく、 P_{O_2} , (M_{Fe}') の関数ともなる。これは K'_{13} , K'_{14} が真の平衡定数でなく見掛けの平衡定数に過ぎないことを示している。カ

Fig. 5 Dependence of $\log K'_{13}$ on the site fraction occupied by Na or Li in the cation sublattice.

Fig. 6 Dependence of $\log K'_{14}$ on the site fraction occupied by Na or Li in the cation sublattice.

チオンサイトを占めるものとして考えた $[\text{Fe}'\text{Fe}V\text{Fe}'\text{Fe}]$ と $[\text{M}'\text{Fe}\text{Fe}'\text{Fe}]$ の2つの会合錯体と $\text{Fe}^{\times}\text{Fe}$ が相互作用を持っているとした溶液モデルが M_2O を含む FeO 固溶体に適用できたということである。

純粋なウスタイトについてさえも統計力学的取り扱い⁽²⁰⁾⁽²¹⁾は十分には成功していないし、さらにクラスターの特定⁽²²⁾⁻⁽²⁶⁾さえもできていない現状に鑑みて、 M_2O を固溶したウスタイトについての本研究においては溶液モデル的取り扱いを行った。

なお、Engellら⁽¹⁸⁾のマグネシオウスタイト固溶体についての研究によれば $Y' = n_{\text{Mg}} / (n_{\text{Fe}} + n_{\text{Mg}}) > 0.8$ の組成範囲においては、本研究の反応式(13)に対応する反応式

が適用でき K'_{18} が組成に依存しない。しかし、 $Y' < 0.6$ あるいは P_{O_2} が大きいつき会合錯体 $[\text{Fe}'\text{Fe}V\text{Fe}'\text{Fe}]$ 間に相互作用を考慮したBrynstadとFlood⁽²⁰⁾の統計力学的モデルの方がより実験結果への適合性がよい。しかし、その見掛けの平衡定数は組成に依存する。これからみても本研究のように Fe 濃度の高いウスタイト固溶体範囲では単純なモデルが適用できないことが分かる。

3. 実験誤差についての検討

平衡試料調製時の $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比は水蒸気飽和前の $P_{\text{Ar}}/P_{\text{H}_2}$ 比の $\pm 1.2\%$ 変動によって $\pm 0.3\%$ 、水温の $\pm 0.2\text{K}$ の変動によって $\pm 1\%$ の誤差が見込まれる。水温から計算した $P_{\text{H}_2\text{O}}$ はU字管で吸湿して求めた $P_{\text{H}_2\text{O}}$ より約 1.5% 大きかったので補正した。以上の誤差の合計は $(V\text{Fe})$ 値に対して ± 0.003 程度である。

平衡試料作製時に試料から M_2O がわずかに蒸発するので、その蒸発によって生ずる可能性のある試料内 M_2O 濃度不均一については試料タブレットを同一組成の粉体中に埋め込むことによって防止したが最大 $(\text{M}'\text{Fe})$ 値にして $\pm 5\%$ 程度の誤差を伴う可能性がある。

平衡試料を還元法で分析するときの Fe の蒸発は試料1個あたり 0.5mg 程度と推定され、これによって $(V\text{Fe})$ 値を 0.0016 見掛上大きくする。

また炎光分析による Na 、 Li の分析値は2ケタの精度しかないが試料中における濃度が低いので、これによる誤差はきわめて小さい。さらに還元された試料中の Na は金属状態で、 Li は Li_2O の状態で存在することを熱力学データから推定したが、一部 Na_2O の残存、 Li への還元があったとしてもその絶対量が少いためわずかの誤差しか入って来ない。

以上本研究から推定される誤差を実験点を通る線分としてFig. 3, 4に示した。

VI. 結 論

M_2O ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$) を含んだウスタイト固溶体を 1273K において一定の $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比の $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスと平衡させ、還元法と炎光法で分析して組成を決定した。この分析値から固溶体にはカチオンの侵入型の欠陥は存在しないとの仮定のもとに、カチオン構成要素の濃度を計算した。さらにカチオン構成要素の間で2つの会合錯体を含むつぎの反応式

を考え、さらに、会合錯体間に相互作用を仮定することによって実験結果をほぼ説明することができた。

終りに、一部の計算を行った本学助手の山口 周工学博士に感謝する。

文 献

- (1) W. Dai, S. Seetharaman and L.-I. Staffansson: Met. Trans., **15B** (1984), 319.
- (2) A. M. El-Balkhi, M. Zanne, C. Gleitzer and J. Aubry: Mem. Sci. Rev. Met., **73** (1976), 761.
- (3) R. Knick and E. J. Kohlmeier: Anorg. Allgem. Chem., **244** (1940), 67.
- (4) E. G. King: J. Am. Chem. Soc., **73** (1951), 3189.

- (5) O.Kubaschewski : High Temp.-High Pressure, **4**(1972), 1.
- (6) J.Thery : Ann. Chim., **7**(1962), 207.
- (7) M.G.Barker and D.J.Wood : J.Less-Common Met., **35**(1974), 315.
- (8) P.Gross and P.L.Wilson : J.Chem. Soc. (A), **11**(1970), 1913.
- (9) B.J.Shaiu, P.C.S.Wu and P.Chiotti: J.Nuclear Mat., **67**(1977), 13.
- (10) P.C.S.Wu, P.Chiotti and J. T. Mason : *Proc. International Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production*, M.H.Cooper Ed., NTIS, Springfield, VA, 1976, publ. 1977, vol.2, 638.
- (11) J.M.Claude, A.M.El Balkhi, F.Jeannot, C. Gleitzer and J.Aubry : Mem. Sci. Rev. Met., **72**(1975), 599.
- (12) W.Dai, S.Seetharaman and L.-I.Staffansson : Scand. J.Metal., **13**(1984), 32.
- (13) 井口義章, 窪小谷良一, 平尾次郎 : 日本金属学会誌, **49**(1985), 279.
- (14) R.L.Levin and J.B.Wagner, Jr. : Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 516.
- (15) F.A.Kröger: *The Chemistry of Imperfect Crystals*, vol.2, 2.ed., North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, (1974), 14.
- (16) J.F.Elliott and M.Gleiser : *Thermochemistry for Steelmaking*, Addition-Wesley, Massachusetts, (1960), 176.
- (17) W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann: *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, (1976), 58.
- (18) P.-M.Valet, W.Pluschkell and H.-J.Engell : Arch. Eisenhüttenw., **46**(1975), 383.
- (19) V.G.Bhide and B.R.Tambe: J.Mat.Sci., **4**(1969), 955.
- (20) J.Brynestad and H.Flood : Z.Elektrochem., **62**(1958), 953.
- (21) 竹内 栄, 井垣謙三: 日本金属学会誌, **B14**(1950), 28.
- (22) A.K.Cheetham, B.E.F.Fender and R.I.Taylor: J.Phys.C : Solid State, **4**(1971), 2160.
- (23) C.R.A.Catlow and B.E.F.Fender : J.Phys.C : Solid State, **8**(1975), 3267.
- (24) J.D.Hodge: J.Amer. Ceram. Soc., **64**(1981), 431.
- (25) F.Koch and J.B.Cohen: Acta Cryst., **1325**(1969), 275.
- (26) C.R.A.Catlow and A.M.Stoneham : J.Amer. Ceram.Soc., **64**(1981), 234.
- (27) R.Tetot and P.Gerdanian: J.Phys.Chem.Solids, **46**(1985), 869.