$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の相平衡および $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ スピネル固溶体の活量と格子定数* ——鉄還元揮発法による亜鉛製錬の基礎研究(第10報)——

伊 藤 聰¹ 阿 座 上 竹 四²

Phase Relations of the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ System and Activities and Lattice Constants of the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ Spinel Solid Solutions

—— Fundamental studies of zinc extraction by the iron-reduction distillation process (10th Report) ——

by Satoshi ITOH¹ and Takeshi AZAKAMI¹

1. Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980

Phase relations in the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system at 1,100 K have been determined by the X-ray micro-analysis and X-ray diffraction studies of the quenched samples. The results show that in the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ system magnetite (Fe_3O_4) and zinc ferrite (ZnFe_2O_4) form a complete series of solid solutions which is in equilibrium with the Fe_2O_3 that is practically pure.

The activities were measured by an e.m.f. method using the stabilized zirconia solid electrolytes. Both the activities of magnetite and zinc ferrite in the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ solid solutions coexisting with the Fe_2O_3 exhibit slightly positive deviations from Raoult's law at 1,100 K. The activity coefficient at infinite dilution, $\gamma^0\text{ZnFe}_2\text{O}_4$, at 1,100 K was estimated at 2.2.

Lattice constants for the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ spinel solid solutions in equilibrium with the Fe_2O_3 obey Vegard's law. It was also found that the excess Gibbs energy of mixing in the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ solid solutions coexisting with the Fe_2O_3 at 1,100 K showed small values. These two results are interrelated in the similar behavior, which suggest that activities are closely connected with crystal structures.

KEY WORDS: Iron-Zinc-Oxygen System, Phase Relation, Activities, Spinel Solid Solutions, Lattice Constants, Iron-Reduction Distillation Process

1. 緒 言

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ スピネル固溶体がどんな相と平衡するかという相関係は特にジルコニア固体電解質を用いた起電力法によりスピネル固溶体の活量を求める際、非常に重要であるにもかかわらず、これまでにジルコニア固体電解質を用いて測定した報告があるが、十分に検討されておらず明らかになっていない。そこで著者らは前報¹⁾でこのスピネル固溶体が FeO-ZnO 系と共存する場合の相平衡($\text{FeO-ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 系)を明らかにした上ですべての成分の活量を求めた。一方、 Fe_2O_3 と共存する場合の相関係についても詳細な検討はなされておらず、報告されているスピネル固溶体の両成分の活量の傾向も異なっており²⁾⁻⁵⁾、一致するに至っていない。

そこで本研究では $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の相関係を検討

した上で、すべての成分の活量を求めた。また前報¹⁾と同様にX線回折結果からスピネル固溶体の格子定数を求め、スピネル固溶体の格子定数と活量が共存相によってどう異なるかについて考察した。

これまで $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ スピネル固溶体の活量については比較的多くの研究者が報告しており、 Fe_2O_3 と共存するスピネル固溶体の活量としてTretyakov²⁾が1,073~1,373 Kの温度範囲で、片山、柴田、青木、幸塚³⁾が1,123~1,323 Kの温度範囲で、Fitzner⁴⁾が1,173 K温度一定で、またSchaefer, McCune⁵⁾が1,150~1,250 Kの温度範囲で、ジルコニア固体電解質を用いた起電力法により Fe_3O_4 の活量を求めている。またこれらとは別に1,373~1,673 Kの温度範囲で $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の単相のスピネル固溶体領域についてBennerとKenworthy⁶⁾がガス平衡法により研究した報告がある。彼らは実験で得られた等酸素圧線から3元系の積分を行い最終的に $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 擬2元系について活量などの熱力学的諸量を算出している。

2. 実験原理

11 mol% CaOで安定化されたジルコニア固体電解質を用いて次

* 1992年6月9日受付 10月30日受理 資源・素材学会平成2年度春季大会にて一部発表

1. 正会員 工博 東北大学助手 工学部金属工学科

2. 正会員 工博 東北大学教授 工学部金属工学科

キーワード: 鉄-亜鉛-酸素系, 相平衡, 活量, スピネル固溶体, 格子定数, 鉄還元揮発法

のような酸素濃度電池を構成する。

この電池の起電力 E は Wagner⁷⁾ により(2)式で与えられる。

$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{\text{O}_2}(\text{I})}^{\mu_{\text{O}_2}(\text{II})} t_{\text{ion}} d\mu_{\text{O}_2} \cdots \cdots (2)$$

ここで F はファラデー定数, μ_{O_2} は酸素の化学ポテンシャル, t_{ion} は酸素イオンの輸率である。本実験の酸素分圧および温度範囲においてはジルコニア固体電解質の酸素イオンの輸率 $t_{\text{ion}} (= t_{\text{O}^{2-}})$ は Patterson⁸⁾ によりほぼ 1 であると考えられるので, (2)式は(3)式のように表される。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}(\text{II})}{p_{\text{O}_2}(\text{I})} \cdots \cdots (3)$$

ここで R は気体定数, T は絶対温度, p_{O_2} は酸素分圧 P_{O_2} を基準圧力 $P^\ominus (= 101.325 \text{ kPa})$ で割った熱力学関数で, $p_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2}(\text{kPa}) / P^\ominus(\text{kPa})$ の無名数である。(3)式から $p_{\text{O}_2}(\text{I})$, $p_{\text{O}_2}(\text{II})$ のいずれかが既知である場合, 温度と電池の起電力を測定することによって未知の p_{O_2} を求めることができる。

構成した電池は(4)式で表される。

ここで, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ はスピネル固溶体を示し, x は Fe_3O_4 のモル分率を表す。右極および左極における平衡反応式はどちらも同じ(5)式で示される。

(5)式の反応の標準 Gibbs エネルギーを $\Delta G_{(5)}^\ominus$ とすると(6)式が成立する。

$$\Delta G_{(5)}^\ominus = -RT \ln \frac{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{2/3} p_{\text{O}_2}^{1/6}} \cdots \cdots (6)$$

左極では純粋な Fe_3O_4 と Fe_2O_3 共存であり, 1,073~1,173K の測定温度範囲では相互溶解度が無視できる⁹⁾ ので $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1$, $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1$ とおくことができ, 左極の p_{O_2} を $p_{\text{O}_2}(\text{I})$ で表すと(6)式は(7)式となる。

$$\Delta G_{(5)}^\ominus = 1/6 RT \ln p_{\text{O}_2}(\text{I}) \cdots \cdots (7)$$

右極においては Fe_2O_3 へのスピネル固溶体の溶解度が相平衡実験結果より無視できれば $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1$ とおくことができ, 右極の p_{O_2} を $p_{\text{O}_2}(\text{II})$ で表すと(6)式は(8)式となる。

$$\Delta G_{(5)}^\ominus = 2/3 RT \ln a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 1/6 RT \ln p_{\text{O}_2}(\text{II}) \cdots \cdots (8)$$

これら(7), (8)式を(3)式に代入し整理すると(9)式となる。

$$\ln a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = -\frac{EF}{RT} \cdots \cdots (9)$$

したがって, Fe_2O_3 へのスピネル固溶体の溶解度が無視できればこの(9)式により起電力 E と温度 T から Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 スピネル固溶体中の Fe_3O_4 の活量が求められることになる。

3. 実験方法

試料は前報¹⁾と同様にして作製した Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 と市販特級試薬の Fe_2O_3 を目的組成となるように秤量混合し, 圧粉成型してブリケットにした。このブリケットを透明石英管に真空封入してアンブルとし, 1,100K に加熱保持した。 FeO - ZnO - ZnFe_2O_4 - Fe_3O_4 系の場合¹⁾と同様で2日間の加熱で平衡することがわかったが, さらに完全な平衡を達成させるために保持時間を3日間とした。その後アンブルを水中急冷し, X線マイクロアナライザによる分析を行って Fe_2O_3 相と平衡する Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 スピネル固溶体相の組成 (Fe_3O_4 のモル分率 $N_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ で(4)式における x に相当する)を求めた。また Fe_2O_3 相の分析も行って Fe_2O_3 相への Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 スピネル固溶体の溶解度(固溶度)について検討

Fig. 1 Galvanic cell assembly.

した。このほか同じ試料についてX線ディフラクトメータによる相の同定および Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 スピネル固溶体の格子定数の決定を行った。

以上のようにしてあらかじめ平衡させた試料を Fig. 1 に示すジルコニア固体電解質を用いた酸素濃度電池の測定極とした。使用したジルコニア固体電解質は前報¹⁾¹⁰⁾で使用したものと同じ材質および寸法のものであり, この内側に先端をコイル状にした Pt 線を入れておき, その上に測定試料を入れ押し固めた。電解質および試料とのリード線の接触をよくする目的で, 前報¹⁾¹⁰⁾と同様に 11 mol % CaO で安定化されたジルコニア固体電解質外径 10 mm, 内径 7 mm, 高さ 50 mm の丸底一端閉管を挿入してムライト管で押し付けた。標準極としては Fe_3O_4 と Fe_2O_3 をモル比で 2:1 に混合し圧粉成型したものを測定極の試料作製と同様透明石英管に真空封入してアンブルとし, 1,100K において3日間加熱保持して予備平衡させたものを用いた。この Fe_3O_4 , Fe_2O_3 は内底部に Pt 線を入れた外径 22 mm, 内径 17 mm, 高さ 45 mm のアルミナるつぼの中に入れ押し固めて用いた。さらに, このるつぼの上になるるつぼの底を切り落としたものを乗せて蓋とし, 電極の分室化を図った。なお Pt 線の先端は Fe_3O_4 , Fe_2O_3 との接触を良くするために渦巻状にした。

電池の加熱, 温度・起電力の測定および電池の可逆性のチェックなどの方法や起電力測定の雰囲気についてはすでに報告したものの¹⁾¹⁰⁾とほとんど同じなので詳細については省略する。ただし, 平衡起電力が得られるのに比較的長時間を要し, ほとんどの電池で数時間, 最大で 23 h もかかり, 別の温度における測定も同様であった。また加熱に伴う電流の変化により起電力値のバラツキが大きくなる傾向がみられたので, 電池周囲からの誘導起電力の影響を避けるために反応管の外側にニクロム線を巻きつけてアースした。

4. 実験結果および考察

Fig. 2 に急冷試料を X 線マイクロアナライザにより分析して求めた組成および X 線ディフラクトメータにかけて同定した相についての結果を 1,100K における平衡状態図として示す。Table 1 にはそれらの組成の数値を示してある。ただし, Fe_2O_3 相の分析においては Fe_3O_4 成分についての分析が困難なことから ZnFe_2O_4 成分についてのみ行った結果を示している。表から Fe_2O_3 相中の ZnFe_2O_4 濃度は最大でも 1.13 mol % 以下でありほぼ純粋な Fe_2O_3 と考えられる。Fig. 3 に X 線回折結果を示す。図のように Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 スピネル固溶体のピークを示す回折角度は ZnFe_2O_4 濃度が大きくなるにつれて低角度側にシフトしている。しかしながら, スピネル固溶体と共存する Fe_2O_3 のピークは全くシフトしておらず, この X 線回折結果からも Fe_2O_3 相はほぼ純粋

Fig. 2 Phase diagram of the Fe₃O₄-ZnFe₂O₄-Fe₂O₃ system at 1,100 K.

Table 1 Results of the X-ray microanalysis of the quenched samples.

No.	Fe ₃ O ₄ -ZnFe ₂ O ₄ spinel s.s.	Fe ₂ O ₃ phase
	ZnFe ₂ O ₄ (mol%)	ZnFe ₂ O ₄ (mol%)
①	8.54	0
②	18.16	0.17
③	29.04	0.29
④	35.52	0.45
⑤	54.50	0.68
⑥	57.04	0.50
⑦	71.65	0.72
⑧	80.84	0.77
⑨	90.26	0.86
⑩	92.42	1.13

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the quenched samples.

とみなしてよいことがわかる。Fig. 2 においてプロットを結んだ実線は 2 相共存の共役線であり、Fe₃O₄ と ZnFe₂O₄ は Fe₃O₄ - ZnFe₂O₄ 擬 2 元系において全組成範囲にわたって溶け合いスピネル固溶体を形成し、この固溶体がほぼ純粋な Fe₂O₃ と平衡することが理解される。

この Fe₃O₄-ZnFe₂O₄-Fe₂O₃系の結果に Fe-Zn-ZnO-FeO 系¹⁰⁾、FeO-ZnO-ZnFe₂O₄-Fe₃O₄ 系¹⁾ の相平衡結果も併せて Fe-Zn-O 系の 1,100 K における状態図としてまとめたものを Fig. 4 に示す。なお著者らの知る限りこの組成三角形 Fe-Zn-O の状態図について他には未だ報告されていない。

Fig. 5 には、Fig. 3 に示した X 線回折結果の回折角度に Nelson-Riley 外挿関数¹¹⁾ を適用して Fe₃O₄-ZnFe₂O₄ スピネル固溶体の格子定数を求めた結果を組成に対して示す。図のように加成性を示す Vegard 則からの偏倚は認められない。Fe₃O₄-ZnFe₂O₄ 固溶体が FeO-ZnO 擬 2 元系と平衡する場合には Vegard 則から正の偏倚を示した¹⁾ ことから、共存する相によって格子定数は異なる挙動を示すと思われる。なお Fig. 6 に Nelson-Riley 外挿関数を適用して Fe₃O₄-ZnFe₂O₄ スピネル固溶体の格子定数を求めた図をまとめて示した。図のように各組成ともほぼよい直線関係にあり、この結果求めた格子定数の信頼性は大きいと考えられる。この他 Schaefer ら⁵⁾ がスピネル固溶体の格子定数について ZnFe₂O₄ 側で Vegard 則より正に偏倚する結果を報告しているが、格子定数の求め方については詳細に記されていない。

Fig. 4 Phase diagram of the Fe-Zn-O system at 1,100 K.

Fig. 5 Lattice constants for the Fe₃O₄-ZnFe₂O₄ spinel solid solutions coexisting with the Fe₂O₃.

Fig. 6 Extrapolation of measured lattice constants against the Nelson-Riley function.

Fig. 7 Temperature dependence of the e.m.f.

Fig.7に起電力測定結果を示す。前記したように平衡起電力が得られるのに長時間を要し、特に ZnFe_2O_4 濃度が高くなるにつれてその傾向が顕著であった。⑨の電池の測定点は23 h かかってようやく測定できた唯一の点である。

Table2に起電力と温度の関係を最小自乗法により直線整理した式を示す。Table3には1,100 Kにおける測定起電力値と(3)式に

Table 2 Temperature dependence of the e.m.f.

No.	$E/\text{mV} = a + b T/\text{K} \pm \sigma$
①	$E = -7.476 + 0.01283 T/\text{K} \pm 0.639$
②	$E = -31.40 + 0.04180 T/\text{K} \pm 1.05$
③	$E = -34.37 + 0.05418 T/\text{K} \pm 0.11$
④	$E = -34.75 + 0.06283 T/\text{K} \pm 0.09$
⑤	$E = -38.36 + 0.08840 T/\text{K} \pm 0.10$
⑥	$E = -20.74 + 0.07606 T/\text{K} \pm 0.66$
⑦	$E = -62.28 + 0.1376 T/\text{K} \pm 0.32$
⑧	$E = -167.9 + 0.2671 T/\text{K} \pm 0.67$

Table 3 Results of the e.m.f. and calculated PO_2 at 1,100 K.

No.	E/mV	$\log \text{PO}_2 = \log (\text{PO}_2 / P^\ominus)$
①	6.641	-8.120
②	14.58	-7.974
③	25.23	-7.779
④	34.36	-7.612
⑤	58.88	-7.163
⑥	62.93	-7.088
⑦	89.07	-6.609
⑧	125.9	-5.935
⑨	179.6	-4.950

より求めた平衡酸素分圧値を示した。その結果をFig.2の平衡状態図に重ねてFig.8に示す。 Fe_3O_4 側から ZnFe_2O_4 側へと酸素分圧が大きくなることがわかる。

Fig.9に(9)式により求めた Fe_3O_4 の活量を Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 擬2元系について示す。 Fe_3O_4 の活量は全組成範囲にわたって

Fig. 8 Oxygen partial pressures at 1,100 K calculated from the e.m.f.

Raoult 則から僅かな正の偏倚を示している。一方、ZnFe₂O₄の活量はGibbs-Duhem 式の積分により求めたが、ほぼ対称的に全組成範囲にわたりRaoult 則から僅かな正の偏倚を示している。また、これら両成分の活量の温度依存性については図のように高温になるほどRaoult 則に近づく傾向で合金系にみられる活量の一般的な傾向を示している。なお、1,073 Kにおける活量も求めたが、図が煩雑になるので図示しなかった。ところでZnFe₂O₄組成でのFe₃O₄の活量はその組成において元素としてFeとOが存在するのでゼロでない有限の値をもつものと考えられ、前報¹⁾のスピネル固溶体がFeO-ZnO系と平衡する場合に0.2という値を示したが、スピネル固溶体がFe₂O₃と平衡する場合にもゼロに近いがゼロでない有限の値をもつと考えられる。共存する相によって活量曲線および前記したように格子定数が異なる挙動を示すのはスピネル固溶体の組成が酸素過剰側と酸素不足側の間で幅をもつことを暗示しているのかもしれない。

Fig.10 にはこれまでにいくつか報告されている結果も併せて1,173 K一定で示した。図のように従来の結果は大きくばらつき、偏倚の傾向も異なり著しい差異がみられる。本研究結果は片山ら³⁾の結果にほぼ近く、また最近Schaeferら⁵⁾が測定したFe₃O₄の活量は $N_{ZnFe_2O_4}$ が0.7以下の組成範囲では本研究結果と

Fig. 9 Activities of Fe₃O₄ and ZnFe₂O₄ in the Fe₃O₄-ZnFe₂O₄ solid solutions coexisting with the Fe₂O₃.

Fig. 10 Comparison of the present result on the activities of Fe₃O₄ and ZnFe₂O₄ in the Fe₃O₄-ZnFe₂O₄ solid solutions coexisting with the Fe₂O₃ with the published data at 1,173 K.
..... Schaefer and McCune⁵⁾
----- Katayama *et al.*³⁾
- · - · - Fitzner⁴⁾
▽ Tretyakov²⁾
○— Present work

Fig. 11 Excess Gibbs energy of mixing in the Fe₃O₄-ZnFe₂O₄ solid solutions coexisting with the Fe₂O₃ at 1,100 K.

よく一致している。本研究において $N_{ZnFe_2O_4}$ が大きくなるにつれて平衡起電力が得られるのに非常に長時間を要したことから、Tretyakov²⁾ および Fitzner⁴⁾ の研究では平衡に到達しないうちに起電力を測定してしまった疑いがあると考えられ、本来 Fe₂O₃ と平衡するこの系における両成分の活量はRaoult 則から僅かな正の偏倚を示すものと思われる。なお、前記したようにこの温度より高温の1,373~1,673 Kの温度範囲でZnO-Fe₃O₄-Fe₂O₃ 系の単相のスピネル固溶体領域についてBennerら⁶⁾ がガス平衡法により測定した報告がある。彼らの結果は真のFe₃O₄-ZnFe₂O₄ 擬2元系についての結果と考えられるのに対して、本研究結果も含めてFig.10に示したものはいずれもFe₂O₃ と共存するFe₃O₄-ZnFe₂O₄ 擬2元系についての結果であるので直接比較することには無理があると考え、図示しなかったが、彼ら⁶⁾の結果は両成分の活量がRaoult 則から正の偏倚を示すものである。後記する混合のエンタルピーおよびエントロピーとしては彼らのほかにSchaeferら⁵⁾ が起電力の温度係数から求めているが、前記したように彼ら⁵⁾の報告したFe₃O₄の活量は $N_{ZnFe_2O_4}$ が0.7以下の組成では本研究ならびに片山ら³⁾の結果とよく一致しているが、0.7以上の組成では大きく異なり、その結果としてZnFe₂O₄の活量もかなり異なる挙動を示している。したがって、Schaeferら⁵⁾の結果は参考とならないと考え、Bennerら⁶⁾の結果以外比較する報告がみあたらないので参考として本研究結果と彼ら⁶⁾の結果を比較する。

$\log \gamma_{Fe_3O_4}$ と $(1 - N_{Fe_3O_4})^2$ および $\log \gamma_{ZnFe_2O_4}$ と $(1 - N_{ZnFe_2O_4})^2$ の間の関係から、無限希薄溶液における活量係数 $\gamma_{Fe_3O_4}^0$ 、 $\gamma_{ZnFe_2O_4}^0$ を求めたところ1,100 Kにおいてそれぞれ無限大、2.2を得た。

Fig.11に過剰混合Gibbsエネルギーを示す。図のように積分量の最大値は約1 kJ·mol⁻¹で小さく、それほど偏倚がない。さきにスピネル固溶体の格子定数がVegard 則に従っていることを示したが、過剰混合Gibbs エネルギーの値が小さいことと同様な傾向にある。前報¹⁾においてFe₃O₄-ZnFe₂O₄ 固溶体がFeO-ZnO 擬2元系と共存平衡する場合にも格子定数と過剰混合Gibbs エネルギーが同様の傾向を示したことから、活量は結晶構造と密接な関係にあることが推察される。

Fig.12, 13に活量から計算により求めた混合のエンタルピーおよびエントロピーをBennerら⁶⁾の結果とともに示す。測定温度範囲が異なるが、これらの数値の大きさおよび最大値を示す組成がよく一致している。

Fig. 12 Enthalpies of mixing in the Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 solid solutions.

Fig. 13 Entropies of mixing in the Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 solid solutions.

Fig. 14 Activities of Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 and Fe_2O_3 in the Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 - Fe_2O_3 system at 1,100 K.

Fig. 15 Activities of FeO and ZnO in the Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 - Fe_2O_3 system at 1,100 K.

最後に Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 および Fe_2O_3 の活量を Fig. 2 に示した状態図に重ねて Fig. 14 に示す。ところで, (10), (11) 式で示される反応の標準 Gibbs エネルギーはそれぞれ (12), (13) 式で与えられる¹⁾¹²⁾。

$$\Delta G_f^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{ZnFe}_2\text{O}_4) = -30,160 \quad (1,100 \text{ K})^{1)} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\Delta G_f^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Fe}_3\text{O}_4) = -302,370 + 108.15 T / \text{K}^{12)} \quad \dots\dots\dots (13)$$

したがって, Fig. 14 から Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 および Fe_2O_3 の活量がわかり, Fig. 8 に示したように平衡酸素分圧もわかるので FeO および ZnO の活量についても計算で求めることができる。その結果を参考として Fig. 15 に示した。

5. 結 言

Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 - Fe_2O_3 系の相平衡を X 線マイクロアナライザによる分析ならびに X 線回折による相の同定を行って明らかにした。このあらかじめ平衡させた試料についてジルコニア固体電解質を用いた起電力法により活量を求めた。また, Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 スピネル固溶体の格子定数と活量の関係を検討する目的で, X 線回折結果からスピネル固溶体の格子定数を求めた。得られた結果をまとめると次のようになる。

- (1) Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 - Fe_2O_3 系の 1,100 K における相平衡は Fe-Zn-O 系の別の領域¹⁾¹⁰⁾ でみられた 3 相共存関係は認められず, ほぼ純粋な Fe_2O_3 と Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 スピネル固溶体との 2 相共存関係にある。
- (2) Fe_2O_3 と共存する Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 擬二元系における両成分の活量は全組成範囲にわたり Raoult 則から僅かに正の偏倚を示す。1,100 K における $\gamma_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}^0$ として 2.2 を得た。
- (3) Fe_2O_3 と共存平衡する Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 スピネル固溶体の格子定数は Vegard 則に従い, 過剰混合 Gibbs エネルギーの値が小さいことと同様な傾向にあり, 活量は結晶構造と密接な関係にあることが推察される。

終りに本実験に直接協力された学生の今藤弘一氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 伊藤 聡・阿座上竹四: 資源と素材, Vol. 109, p. 179-184, (1993)
- 2) Tret'yakov, Y. D.: *Thermodynamika Ferritov*, Izdat. «Khimiya» Leningradskoe Otdel., Glaba K, p. 218-234, (1967)
- 3) 片山 巖・柴田 純・青木松秀・幸塚善作: 日本金属学会誌, Vol. 40, p. 932-937, (1976), Katayama, I., Shibata, J., Aoki, M. and Kozuka, Z.: *Trans. J. I. M.*, Vol. 18, p. 743-749, (1977)
- 4) Fitzner, K.: *Thermochimica Acta*, Vol. 31, p. 227-236, (1979)
- 5) Schaefer, S. C. and McCune, R. A.: *Met. Trans. B*, Vol. 17B, p. 515-521, (1986)
- 6) Benner, R. L. and Kenworthy, H.: *Bureau of Mines [United States], Report of Investigations 6769*, (1966)
- 7) Wagner, C.: *Z. Physik. Chem.*, Vol. B 21, p. 25-41, (1933)
- 8) Patterson, J. W.: *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 118, p. 1033-1039, (1971)
- 9) Kubaschewski, O.: *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, New York, p. 79-82, (1982)
- 10) 伊藤 聡・佐藤健司・中澤重厚・阿座上竹四: 資源と素材, Vol. 105, p. 739-743, (1989)
- 11) Cullity, B. D. (松村源太郎訳): 新版 X 線回折要論, アグネ, 320-337, (1980)
- 12) 矢澤 彬編: 講座・現代の金属学, 製錬編 2, 非鉄金属製錬, 日本金属学会, p. 317, (1980)