

酸化第一鉄の標準生成自由エネルギー

板垣 乙未生

Kimio Itagaki

東北大学 素材工学研究所 教授

Standard Free Energy of Formation of Ferrous Oxide

1 はじめに

熱力学は、物質の相変化や反応などによる状態変化に関する基礎学問として工学の中に幅広く取り入れられ、冶金熱力学、材料熱力学、工業熱力学などと呼称される体系を形成するに至っている。素材製造の分野においても熱力学の有用性と熱力学データの重要性が認められており、熱力学利用の一環として、筆者らは金属無機化合物に関する標準生成自由エネルギーのデータ表^{1,2)}を作成している。

ところで最近、筆者らのデータを演習・授業に用いた某大学教授から、「酸化第一鉄(ウスタイト)とマグネタイトの標準生成自由エネルギーデータに基づいて算出した鉄、ウスタイト、マグネタイト3相の共存(共析)温度が測定状態図データと合致しない。ウスタイトの標準生成自由エネルギーデータに原因があるように思われるが、この点を解明して欲しい。」という要望が筆者に寄せられた。この問題の結論から先に述べると、個々の鉄酸化物に関するデータソースの基となっている平衡実験、熱量測定実験などの精度や測定データの誤差がこのミスマッチの要因である。しかし、鉄酸化物相互の熱力学データの整合性や状態図との整合性に注意するという点において、データ評価者である筆者の認識が不足していたことは認めざるを得ない。鉄-酸素系化合物の熱力学データに関しては、SpencerとKubaschewski³⁾、Okamoto⁴⁾などにより取りまとめられているように、これまでに多くの文献に記述されており、改めて稿を起こすほどの新規性は無いかもしれないが、熱力学データ表作成者である筆者の反省の意を込めて、酸化第一鉄の標準生成自由エネルギーデータ表の構築法を整理し、その問題点について述べてみたい。

2 標準生成自由エネルギーのデータ表

金属無機化合物に関する各種のデータ表において、標準生成自由エネルギーは、(1)温度の関数として表示、(2)一定温度間隔で生成熱などと並記して表示、のいずれかの形で書き表されている。データの取りまとめ法としては、(1)混合ガス平衡法や起電力測定法などにより直接的に得られる生成自由エネルギー値を温度に対してプロットして温度関数式を求める方法、(2)比熱から算出されるエントロピー、基準温度における生成熱などと組み合わせるthird law methodと呼称される方法、が用いられている。前者は、標準生成自由エネルギーの測定値が直接的にデータに取り込まれている、報告者間のデータの比較が容易であるなどの利点があるが、それぞれのデータ提供者による実験の温度幅が一般にかなり狭く、しかも平衡到達が困難になるなどの理由で低温度域での実験データが欠落するなどの問題がある。このため、室温から高温に至る広い温度域で整合性のある関数式を導出することがこの方法では難しい。また、生成熱や生成エントロピーを温度の関数として決定することもこの方法では一般的に困難である。

標準生成自由エネルギーのデータ表の構築手法として最も多く用いられているthird law methodでは、まず、次式で表される温度 TK におけるギブスエネルギー関数、 gef_T 、をエントロピー S_T° 、熱含量($H_T^\circ - H_{298}^\circ$)を用いて算出する。

$$gef_T = -S_T^\circ + (H_T^\circ - H_{298}^\circ) / T \quad \cdots \cdots (1)$$

ついで、代表温度 $T_{rep}K$ において実測された化合物生成反応の平衡定数 K_p の値を組み合わせ、次式、

$$\Delta_f H_{298}^\circ / T_{rep} = -R \ln K_p - \Delta gef_{T_{rep}} \quad \cdots \cdots (2)$$

により298Kにおける標準生成熱 $\Delta_f H_{298}^\circ$ を算出する。ここで $\Delta gef_{T_{rep}}$ は生成系と反応系の $T_{rep}K$ におけるギブスエネルギー関数の差である。このように決定された $\Delta_f H_{298}^\circ$ と Δgef_T の値を用い、任意の温度 TK における標準生成自由

エネルギー $\Delta_f G^\circ_T$ を次式により算出することができる。

$$\Delta_f G^\circ_T = \Delta_f H^\circ_{298} + T \Delta_f \text{gef}_T \quad \cdots \cdots \cdots (3)$$

熱量測定により直接的に求められた $\Delta_f H^\circ_{298}$ の報告データが存在する場合には、その値を(3)式に用いることができる。このようにthird law methodによる方法は、間接法ではあるが、室温から高温に至る非常に広い温度域において、(1)生成熱、生成エントロピー、比熱などの熱力学諸量間における数値上の矛盾が排除される、(2)融点などの相変態温度において自由エネルギー変化がゼロになる(自由エネルギーの連続性が確保される)、などの整合性を有したデータ表を構築することができる。ただしこの方法では、(1)式に示されるように、化合物およびその構成元素のエントロピーおよび熱含量が必要であり、これらの値の基となる比熱データの存在が不可欠である。

3 酸化第一鉄の標準生成自由エネルギーデータ

文献^{3,4)}を参考にして筆者が概略的に構成した鉄-酸素二元系状態図の一部を図1に示す。固相に注目してこの図を眺めると、酸化第一鉄に関して、①FeOなる等モル組成の化学量論化合物は安定相として存在しない、②酸素に対して鉄が不足した(鉄の格子欠陥を有する) Fe_{1-y}O などと記述され、ウスタイトと呼称される非化学量論化合物として存在する、③酸素溶解度の非常に小さい鉄相と平衡するウ

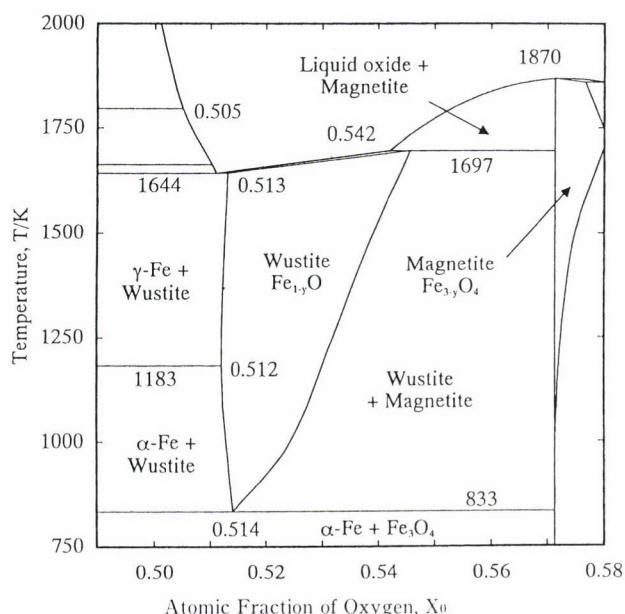


図1 鉄-酸素二元系状態図の一部

スタイトの組成が温度に対して若干(1183Kにおける最小酸素モル濃度 $N_O=0.512(\text{Fe}_{0.954})$ から共析点における最大濃度 $N_O=0.514(\text{Fe}_{0.947}\text{O})$)の変化を呈する、④ウスタイトは、鉄およびマグネタイト(Fe_3O_4)と共存する共析点(833 K)以下の温度では安定相として存在しない、などの特徴が見い出される。これらの特徴は、酸化第一鉄の標準生成自由エネルギーを評価する上で次のような問題を惹起する。

そのひとつは、上記②、③に関連するもので、鉄相と平衡するウスタイトの活量をどのように設定ないしは規定すべきかという古くから議論されている問題である。例えば、DarkenとGurry⁵⁾は次のように記述している。

$a_{\text{Fe}_{1-y}\text{O}}$ may not be taken as unity, since we wish to consider the variation in composition of wustite. The activity of Fe_{1-y}O may be arbitrarily assigned a particular value at some particular composition, but this composition must be the same for all temperatures.

すなわち、ある組成の化合物を活量の基準とした場合、その値は温度に対して一定であるべきだとする活量の熱力学上の定義に従い、温度に対して組成が変化する鉄飽和のウスタイト相の活量 $a_{\text{Fe}_{1-y}\text{O}}$ をすべての温度で1と置くことは原理的にできないとしている。彼らは、CO-CO₂混合ガス法により鉄とウスタイトの平衡実験を行っているが、上述の定義に従い、 $(1-y)\text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{Fe}_{1-y}\text{O}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ なる反応の標準自由エネルギー変化を導出することを慎重に避けている。しかし筆者の調べたいずれの熱力学データ集においても、鉄と平衡するウスタイトの $(1-y)\text{Fe}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO}_{1-y}(\text{s})$ なる反応の標準生成自由エネルギーは、 Fe_{1-y}O の活量をすべての温度で1と置いた条件で算出評価されている。これは、鉄と平衡する Fe_{1-y}O の温度に対する組成変化の幅が $N_O=0.002$ 程度とかなり狭く、また標準生成自由エネルギーの算出評価の基となる混合ガス平衡法や起電力法などの実験精度や測定データの誤差などを勘案し、 Fe_{1-y}O の活量の温度変化は実質上無視できると考えられたためと思われる。

例えばJANAFの熱力学データ表⁶⁾では、third law methodにより求められた $0.947\text{Fe}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_{0.947}\text{O}(\text{s})$ なる反応の標準生成自由エネルギーが掲げられているが、これは以下のようなプロセスを経て作成されている。まず、CO-CO₂ないしはH₂-H₂O混合ガス法による鉄相とウスタイト相との平衡実験データを用い、ウスタイトの活量を温度によらず1と一定に置いてウスタイト生成反応の平衡定数を算出している。ついで、この値を用い、ウスタイトの標準生成熱を(2)式により求めている。Third law method法の適用に必要とされるウスタイトの比熱に関しては、共析変態組成に非常に近い鉄飽和の $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ に対してのみ実

測データ^{7,8)}が報告されている。従って(2)式のギブスエネルギー関数は、 $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ なる特定組成のウスタイトに対するものである。一方、(2)式の計算に用いられた平衡定数の値は、鉄と平衡するウスタイト全体を統括して評価されたと見なされるべのものであり、 $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ なる特定組成を有したウスタイトに対するものでないことに注意する必要がある。このように、標準生成熱の算出に用いられた混合ガス実験において鉄と平衡するウスタイトの組成が必ずしも $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ でないにも拘らず、この熱力学データ表でウスタイトが $\text{Fe}_{0.957}\text{O}$ と記述されているのは、third law methodの適用に必要とされるウスタイトの低温比熱⁷⁾および高温比熱⁸⁾の測定値が $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ に対するものに限定されているからに他ならない。JANAFの熱力学データ表の他、Coughlin⁹⁾、BarinとKnacke¹⁰⁾、Knacke, KubaschewskiおよびHesselmann¹¹⁾、ElliottとGleiser¹²⁾、WicksとBlock¹³⁾、King¹⁴⁾など、third law methodにより作成された殆どのデータ表において、 $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ (ないしは簡略化されて $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$)なるウスタイトに対する値が掲載されているのは、上記した理由による。

またRichardsonとJeffes¹⁵⁾は、混合ガス法による鉄とウスタイトとの平衡実験データを整理してウスタイトの標準生成自由エネルギーの温度表示式を導出しているが、この場合も、鉄と平衡するウスタイトの活量が温度によらず1と一定として取り扱われている。またこのデータ表では、ウスタイトの生成反応が $2\text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{FeO}(\text{wustite})^*$ と*印付きで記述されており、ウスタイトの組成が明記されていないことに注意が必要である。そのデータ表の脚注において、

「*On account of the dependence of the composition of wustite on oxygen pressure and temperature, this equation is stoichiometric with respect to oxygen only.」

と記述することにより、ウスタイトの組成を指定することが慎重に避けられている。しかし上記する様な化学式を用いた場合、脚注に記された*部分を読み過すと、 FeO という平衡状態図に存在しない仮想組成のウスタイトを標準状態に採ったものと誤解される懸念がある。例えばKubaschewskiとAlcockの熱力学データ表¹⁶⁾では $\text{Fe} + 1/2\text{O}_2 = \text{FeO}$ なる化学式を用い、ウスタイトの標準生成自由エネルギーとしてRichardsonとJeffesの収録値¹⁵⁾を使用しているが、この化学式中の FeO が何を意味するかを理解するためには、その原典¹⁵⁾に遡る必要がある。

次の問題は、先述したFe-O系状態図の特徴④に関連するものである。Third law methodによるウスタイトの標準生成自由エネルギーの導出には $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ なるウスタイトの低温および高温比熱データが用いられている。ところでウス

タイトは共析変態温度の833K以下では熱力学的に安定に存在し得ないが、比熱の測定には、 $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ なる組成を有するウスタイトを共析点からわずかに高い温度から室温に急冷したもの、すなわち過冷状態のウスタイトが試料として用いられている。従って、third law methodを用いて構成された熱力学データ表における833K以下の温度域における値は、平衡相に対するものでなく、準安定相のものであることに注意が必要である。

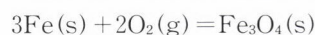
本節の終わりに、鉄-酸素系状態図の特徴①、すなわち大気圧下において FeO なる等モル化合物が存在しないことに関する問題について述べてみたい。いくつかの熱力学データ集^{6,10)}において、 $\text{Fe}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO}(\text{s})$ なる仮想化合物 FeO の固相の標準生成自由エネルギー値が記載されている。この値は、 FeO の比熱およびエントロピーについては、加減則を仮定して鉄ならびにそれと平衡するウスタイトの値から計算された値を、また標準生成熱については、鉄飽和ウスタイトの融点、融解熱などに基づいて推算された値を用い、third law methodにより求められたものである。このように様々な仮定を設けて導出されているので、この化合物の標準生成自由エネルギーデータの精度は劣るものと思われる。製錬反応などの素材プロセッシングの領域では、このような固相の仮想酸化物を対象にすることは殆どないが、液相の等モル化合物の熱力学データは、鉄を含有する溶融スラグを熱力学的に取扱う場合に重要である。

4 共析変態温度の計算結果について

さて本題である「熱力学データ表を用いて算出された共析変態温度が状態図データと一致しないのは何故か?」という問題に立ち入ろう。ウスタイト Fe_{1-y}O およびマグネタイト Fe_3O_4 の生成反応、標準生成自由エネルギーをそれぞれ(4)式および(5)式で表すと、



$$\Delta_f G_{(4)}^0 = \Delta_f H_{(4)}^0 - T \Delta_f S_{(4)}^0 \quad \cdots \cdots \cdots (4)$$



$$\Delta_f G_{(5)}^0 = \Delta_f H_{(5)}^0 - T \Delta_f S_{(5)}^0 \quad \cdots \cdots \cdots (5)$$

共析変態点では次式が成立する。



$$\Delta_f G_{(6)}^0 = 4\Delta_f G_{(4)}^0 - \Delta_f G_{(5)}^0 = 0 \quad \cdots \cdots \cdots (6)$$

(4), (5), (6)式より、共析温度 T_{eut} と(4), (5)式の標準生成熱 $\Delta_f H_{(4)}^0, \Delta_f H_{(5)}^0$ および標準生成エントロピー $\Delta_f S_{(4)}^0, \Delta_f S_{(5)}^0$ との関係は次式で示される。

$$T_{\text{eut}} = - (4\Delta_f H_{(4)}^0 - \Delta_f H_{(5)}^0) / (4\Delta_f S_{(4)}^0 - \Delta_f S_{(5)}^0) \quad \cdots (7)$$

各種の熱力学データ表を用いて(7)式により算出された共析温度を表1に示す。なお、これらの熱力学データは、

混合ガス平衡データから直接的に標準生成自由エネルギーの温度表示式を導出しているRichardsonとJeffesによるもの¹⁵⁾以外はすべてthird law methodに基づくものである。実測された共析温度は833K³⁾、843K⁴⁾と報告者により値が若干異っており、図1の概略図では833Kと記述されている。表1に示されるように、RichardsonとJeffesのデータ表を用いた場合を除き、実測値との相違はかなり大きく、計算値の中には実測値と100K以上の大きな差を呈するものもある。筆者の熱力学データ表²⁾は、ウスタイトの標準生成エネルギーとしてCoughlinの値⁹⁾を、マグネタイトに対してはKnacke, KubaschewskiおよびHesselmannの値¹¹⁾を用いて編纂されているが、これを用いて計算された値も実測値と大きな相違を示している。このように表1で見る限り、熱力学データから算出された共析温度が実測値と合致することは奇遇であるように思われる。この原因は、次に述べるように、third law methodにより構築された熱力学データ表における標準生成熱 $\Delta_f H^\circ$ の誤差によるものと思われる。

例えばJANAFの熱力学データ表⁶⁾において、(4)、(5)式の標準生成熱は、それぞれ、 $\Delta_f H^\circ_{(4)} = -266.27 \pm 0.84$, $\Delta_f H^\circ_{(5)} = -1120.9 \pm 0.84 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ と誤差を付記して表記されている。また標準生成エントロピーに関しては、 $\Delta_f S^\circ_{(4)} = 63.4$, $\Delta_f S^\circ_{(5)} = 306.1 \text{ J} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ と誤差を付けずに表記されている。 $\Delta_f H^\circ_{(4)}$ および $\Delta_f H^\circ_{(5)}$ の誤差は、それぞれ、0.3%および0.07%であり、実験データの誤差としてはかなり小さい。しかし、これらの誤差を考慮して(7)式を評価すると、 T_{eut} の算出誤差は $\pm 80 \text{ K}$ ものかなり大きな値となる。標準生成エントロピーの誤差を考慮に入れた場合、この算出誤差はより大きくなるかも知れない。

表1 Fe, Fe_{1-y}O, Fe₃O₄ 3相の共存（共析）温度

	データソース	共析温度 (K)
実験状態図	Spencer, Knacke (3)	833
	Okamoto (4)	843
熱力学計算値	板垣 (2)	736
	JANAF (6)	900
	Coughlin (9)	859
	Barin, Knacke (10)	855
	Knackeら (11)	722
	Elliott, Gleiser (12)	861
	Kingら (14)	900
	Richardson, Jeffes (15)	841

JANAFの熱力学データにより算出された T_{eut} は実測値よりも57~67K程度大きな値を示しているが、この値は、標準生成熱の誤差による T_{eut} の算出誤差内である。

実測状態図データとの相違を10K以内に収めようとするならば、 $\Delta_f H^\circ_{(4)}$, $\Delta_f H^\circ_{(5)}$ の誤差をJANAFのデータ表に示された値よりもそれぞれ1オーダー程度小さくする必要がある。このためには、third law methodにより標準生成自由エネルギーを構築する場合のデータソースとなる混合ガス平衡実験に対して、極めて過度な精度が要求されることになろう。混合ガス平衡法、熱量測定などにより測定された平衡定数、比熱などのデータがある程度の誤差を伴うことは実験技術の上で避け難く、これらの実験値に基づいてthird law methodにより算出評価される標準生成自由エネルギーに対しても誤差を排除することは難しい。従って本例のように、熱力学データの微小な誤差が状態図の計算結果に大きな影響を与えるような場合には、計算に用いられる熱力学データの有用性に限界があると言わざるを得ない。この他、third law methodの従来適用方法にも問題があるように思われる。すなわち、鉄-酸素系を例に採ると、Fe_{1-y}O, Fe₃O₄, Fe₂O₃などに対するギブスエネルギー関数が各酸化物個別に算出評価されており、異相間の平衡関係を表す状態図データを加味するなどして、異なった鉄酸化物の熱力学データ間に整合性を与えようとする手法が導入されていない。このことが、状態図データとのかい離を生じる一因となっているものと考えられる。

鉄-酸素系の状態図と鉄酸化物の熱力学データを総括的に評価する先駆的な試みが1970年代にSpencerとKubaschewski³⁾によりなされている。実験状態図との整合性を充足するように既存の熱力学データを再評価したものである。状態図と熱力学データを統括的、総合的に評価するこのような手法は、近年、CALPHAD方式と呼称され、計算状態図の分野で常用されるに至っている¹⁷⁾。CALPHAD方式では、状態図の計算に必要とされる熱力学パラメーターに対して、実験により決定された部分的状態図のみでなく、生成熱、比熱、混合熱、活量などの熱力学量も総合的に解析することにより、その最適化(Thermodynamic Optimization)と評価が行われる。熱力学量の実験データの骨格を侵すことなく、状態図データとの整合性を充足させようとするもので、状態図計算で極めて有用とされている方法である。

5 おわりに

熱力学データの誤差がゼロであれば、熱力学計算によって100%正しい平衡状態図を再現することが原理的にできる。鉄、ウスタイト、マグネタイト3相の共存(共析)温度に関しては、熱力学データ表を用いて計算された値が、多くの場合、実験状態図と数10K程度かけ離れている。このことは、ウスタイトおよびマグネタイトの標準生成自由エネルギーに関して通常の化学平衡の計算では問題とならない微小な誤差が、状態図計算では結果に大きな影響を及ぼすことを示している。既存の熱力学データのこのような限界を乗り越えるためには、third law methodで用いられる平衡定数や比熱などの測定技術の高度化とデータの精度の向上が重要な課題となるが、これらの測定実験の遂行には多大な労力を要することも事実である。現実的な対応としては、データの骨格を維持しつつ、その誤差の許容範囲において既存の熱力学データを再評価することが有効と思われる。実験状態図データとの整合性を重視したCALPHAD方式はその再評価法のひとつと言える。

引用文献

- 1) 講座・現代の金属学 製錬編2 非鉄金属製錬, 日本金属学会編, (1980), 315.
- 2) 金属化学入門シリーズ1 金属物理化学, 日本金属学会編, (1996), 197.
- 3) P. J. Spencer and O. Kubaschewski : CALPHAD, 2 (1978), 147.
- 4) H. Okamoto : Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, ASM, Materials Park, OH 44073, (1993)
- 5) L. S. Darken and R. W. Gurry : Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill, (1953)
- 6) M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud : JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed. J. Phys. Chem. Ref. Data, 14 (1985)
- 7) S. S. Todd and K. R. Bonnickson : J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951), 3894.
- 8) J. P. Coughlin, E. G. King and K. R. Bonnickson : J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951), 3891.
- 9) J. P. Coughlin : Contribution to Data on Theoretical Metallurgy-XII, Bureau of Mines, Bulletin 542, Washington, (1954)
- 10) I. Barin and O. Knacke : Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, (1973)
- 11) O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann : Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2nd ed., Springer-Verlag, (1991)
- 12) J. F. Elliott and M. Gleiser : Thermochemistry for Steelmaking, Vol. 1, Addison-Wesley, (1960)
- 13) C. E. Wicks and F. E. Block : Thermodynamic Properties of 65 Elements-Their Oxides, Halides, Carbides, and Nitrides, Bureau of Mines, Bulletin 605, Washington, (1963)
- 14) E. G. King, A. D. Mah and L. B. Pankratz : Thermodynamic Properties of Copper and Its Inorganic Compounds, National Standard Reference Data System 73-75730, NBS, (1973)
- 15) F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes : J. Iron Steel Inst., 160 (1948), 261.
- 16) O. Kubaschewski and C. B. Alcock : Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Pergamon Press, (1979)
- 17) 石田清仁, 大谷博司, 西沢泰二 : 新熱測定の進歩, 1 (1990), 50.

(1998年10月20日受付)