起電力法による Mn-C 系に関する熱力学的研究*

田 中 皓** 岸 田 靖 雄***
小 谷 武 史**** 森 山 徐 一 郎*****

Hiroshi Tanaka, Yasuo Kishida, Takeshi Kotani and Joichiro Moriyama : Thermo-dynamic Study of the Mn-C System by Electro-Motive Force Measurements. Thermo-dynamic properties of the Mn-C system in the temperature range 620 to 800°C were determined by E.M.F. measurements using a single crystal of calcium fluoride as a solid electrolyte. The construction of fluorine concentration cell was

From the relations between the E.M.F. values of above cells and compositions of MnC_x , we found the existence of Mn_5C_3 was confirmed.

And the standard free energies of formation of Mn_5C_3 and $Mn_{23}C_6$ were calculated as follows

$$\begin{aligned}\Delta_f G^\circ (Mn_5C_3) &= -11680 - 16.01 T (620 \sim 718^\circ C) && \text{cal/mol} \\ &= -15690 - 11.86 T (718 \sim 800^\circ C) && \text{cal/mol} \\ \Delta_f G^\circ (Mn_{23}C_6) &= -35400 - 33.42 T (620 \sim 718^\circ C) && \text{cal/mol} \\ &= -46990 - 21.48 T (718 \sim 800^\circ C) && \text{cal/mol}.\end{aligned}$$

(Received February 20, 1973)

I. 緒 言

マンガン炭化物については、主として鉄合金の分野に関連してその存在が知られて来たが、マンガンの蒸気圧の高いことなどの取扱い上の困難さから、この系に関する研究が少なく、未だ不明の点が多く存在しているのが現状である。この系に関する化合物としては、現在までに、 $Mn_7C_3^{(1) \sim (3)}$ および $Mn_{23}C_6^{(1) (4)}$ の存在が一致して認められている。しかしながら、これら両者の中間に位置する化合物については、報告者の結果の一致はよくなく、 $Mn_5C_2^{(1)}$ 、 $Mn_5C_3^{(5)}$ および $Mn_3C^{(1)}$ などが挙げられている。この中、 Mn_3C は約 850°C 以下の温度領域では熱力学的に不安定であるとされている。このように、中間に存在する化合物について一致がよくないのは前述のマンガンの取扱いの困難さにもよるが、著者らが前報⁽³⁾で述べたように、この化合物の生成が非常に遅いことが考えられその結果、均質な試料を得にくいことも一因と思われる。そこで本研究では前報に引き続き、固体電池起電力法を用い、組成とそれに対

応する起電力値から、この系を熱力学的に検討し、中間領域の化合物の存在、ならびに熱力学的諸量の決定を行なった。

II. 実験 原 理

電解質としてホタル石(CaF_2)の再結晶を用い、次に示すような固体電池を構成した。

上記で示されるような弗素濃淡電池の示す平衡起電力値を E とすれば、次の(2)式が成立する。

$$\begin{aligned}E &= (1/2F) \int_{\mu_{F_2}(MnF_2-Mn)}^{\mu_{F_2}(MnF_2-MnC_x)} t_{ion} d\mu_{F_2} \\ &= (RT/2F) \ln \{P_{F_2}(MnF_2-MnC_x)/P_{F_2}(MnF_2-Mn)\} \quad (2)\end{aligned}$$

ただし F : ファラデー定数, T : 絶対温度, μ_{F_2} : 弗素の化学ポテンシャル, P_{F_2} : 弗素分圧, t_{ion} : 弗素イオンの輸率, この場合 $t_F = 1$ とおける。

上記の関係から、前報でも述べたように、次の(3)式が成立する。

$$RT \ln a_{Mn}(\text{in } MnC_x) = \Delta \bar{G}_{Mn}(\text{in } MnC_x) = -2EF \quad (3)$$

(1)の起電力値から(3)式の関係を用いることにより、炭化物中のマンガンの相対部分モルエネルギー値を得ることが可能である。本実験では C/Mn 比を種々にとり、それ

- ** 京都大学大学院, 現在: 三菱金属鉱業株式会社 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto. Present address: Mitsubishi Metal Co., Tokyo)
- *** 京都大学大学院, 現在: 鐘紡株式会社 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto. Present address: Kanebo Co. Ltd., Osaka)
- **** 京都大学工学部, 現在: 三菱重工業株式会社 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto. Present address: Mitsubishi Heavy Industries Co. Ltd., Tokyo)
- ***** 京都大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)
- * 1971年10月金属学会金沢大会に発表; Mn-C 系に関する熱力学的研究(第2報)

- (1) K. Kuo and L. E. Persson : J. Iron Steel Inst., **178** (1954), 39.
- (2) J. P. Bochard and R. Fruchart : Compt. rend., **258** (1964), 3495.
- (3) 田中 皓, 岸田靖雄, 山口昭雄, 森山徐一郎: 金属学会誌, **35** (1971), 997.
- (4) A. Westgren : Jernkont. Ann., **117** (1933), 501.
- (5) M. Picon and J. Flahant : Compt. rend., **245** (1957), 534.

らの比率と対応する EMF 値との関係を熱力学的に検討し、化合物の存在を検討し、併せて熱力学的諸量を決定した。

III. 実験方法

試料の調製および電池の構成部分については別報⁽³⁾⁽⁶⁾で既に述べたのでここでは省略する。起電力の測定は、まず電池系を約 740°C に電気炉を用いて加熱し、その温度で約 2 日間保持して電極を焼結させ、その後、降昇温を繰返して起電力の測定を行なった。起電力値は 3~4 時間に 0.1 mV 以下の変動に入るところを平衡点とした。最初の平衡起電力値を得るのに 730~740°C で約 4~5 日程度を要したが、その後は各点 20~25 時間程度であった。電池は 2~3 週間稼働させたが、その期間中の起電力値の再現性は 0.2 mV 以下の誤差内で良好であった。

IV. 実験結果および考察

1. 起電力値の温度依存性

(1) で示される電池の起電力値の温度依存性は Fig. 1 に示すように得られた。図中にみえる屈折はマンガンの α - β 変態によるものである。この変態温度は約 718°C と認められた。また、1000°K での組成と起電力値との関係を見ると、Fig. 2 に示すように得られた。Fig. 2 からわかるように、30.5~50.0 at% C の組成に相当するものは 77.2 ± 0.2 mV、27.5~29.5 at% C に相当するものは 57.0 ± 0.3

Fig. 1 Results of E.M.F. measurements at various temperatures for cell (1)

Fig. 2 Plots of E.M.F. vs. carbon content in MnCx at 1000°K

mV, 21.0~27.0 at% C に相当するものは 41.4 ± 0.3 mV, 10.0 at% C に相当するものは 3.9 ± 0.2 mV の起電力値を示した。これらのことは、自由度の関係から、各々 2 相平衡を意味する。この結果から、従来より確認されていた Mn_7C_3 (30 at% C), Mn_{23}C_6 (~20 at% C) の化合物の他に、27.5~27.0 at% C の組成を持つ化合物が存在することが認められた。これは、従来より有力視されていた Mn_5 (28.6 at% C) より約 1.3 at% C 低い組成のものであり、Picon らの報告する Mn_8C_3 (27.3 at% C) にほぼ相当する。また、この化合物の組成幅は比較的狭いものと考えられる。一方、 Mn_3C (25 at% C) に相当するものは従来からいわれているように、本実験の測定温度領域では存在しないことが認められた。

2. 各化合物の熱力学的諸量

前述のことから、中間の化合物の組成を Mn_8C_3 と考えると、(1) に示した電池は次の 4 種のものとして表示される。

したがって、(2) の関係を用いると、以下に記述する方法により、 Mn_7C_3 , Mn_8C_3 および Mn_{23}C_6 の標準生成自由エネルギー値が求められる。

電池 (4) において、左右両極では (8), (9) で示されるような半電池反応が進行する。

したがって電池 (4) での全反応は

ここで、C と平衡する Mn_7C_3 の活量を 1 とおき、C は純粋状態のそれに等しいとおけるので、 Mn_7C_3 の標準生成自由エネルギー値は、次の (11) 式で表わされる。

$$\Delta_f G^\circ (\text{Mn}_7\text{C}_3) = 7 \Delta G^\circ (\text{Mn}) = -14 E_4 F \quad (11)$$

ただし、 E_4 は電池 (4) の示す平衡起電力値を表わす。

この値は、前報でも述べたように、次の (12) で示されるように表わされた。

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ (\text{Mn}_7\text{C}_3) &= -8540 - 16.52 T \text{ (620~718°C) cal/mol} \\ &= -12040 - 12.88 T \text{ (718~800°C)} \end{aligned} \quad (12)$$

電池 (5) においては、左右両極では、次の (13), (14) で示されるような半電池反応が進行する。

したがって、電池 (5) の全反応は次のようになる。

Mn_8C_3 の組成幅は前報でも述べたように、非常に狭いことが認められており、上記平衡に相当する Mn_7C_3 の活量は C と平衡するそれとほとんど等しいとおける。したがって、 Mn_8C_3 の標準生成自由エネルギー変化値は次式により求められる。

(6) 田中 皓, 岸田靖雄, 山口昭雄, 森山徐一郎: 金属学会誌, 35(1971), 523.

$$\begin{aligned}\Delta^f G^\circ(\text{Mn}_8\text{C}_3) &= \Delta^f G^\circ(\text{Mn}_7\text{C}_3) + \Delta \bar{G}(\text{Mn}) \\ &= \Delta^f G^\circ(\text{Mn}_7\text{C}_3) - 2 E_5 F\end{aligned}\quad (16)$$

ただし、 E_5 は電池 (5) の示す平衡起電力値を表わす。

また、電池 (6) においても同様に左右両極では次に示すような半電池反応が進行する。

したがって、電池 (6) での全反応は次のようになる。

ここで、 Mn_8C_3 は前述のように比較的組成幅が小さいことがわかるので、活量の変化はほとんど無視出来るものと考えられる。したがって、 Mn_{23}C_6 の標準生成自由エネルギー値は次の (20) 式から求められる。

$$\begin{aligned}\Delta^f G^\circ(\text{Mn}_{23}\text{C}_6) &= 2 \Delta^f G^\circ(\text{Mn}_8\text{C}_3) + 7 \Delta \bar{G}(\text{Mn}) \\ &= 2 \Delta^f G^\circ(\text{Mn}_8\text{C}_3) - 14 E_6 F\end{aligned}\quad (20)$$

ただし、 E_6 は電池 (6) の示す平衡起電力値を表わす。

以上のようにして得られた (16), (20) 式に測定起電力値およびその温度依存性を代入すると、 Mn_8C_3 および Mn_{23}C_6 の標準生成自由エネルギー値およびその温度依存性は次に示すように得られた。

$$\begin{aligned}\Delta^f G^\circ(\text{Mn}_8\text{C}_3) &= -11680 - 16.01 T \quad (620 \sim 718^\circ\text{C}) \text{ cal/mol} \\ &= -15690 - 11.86 T \quad (718 \sim 800^\circ\text{C})\end{aligned}\quad (21)$$

$$\begin{aligned}\Delta^f G^\circ(\text{Mn}_{23}\text{C}_6) &= -35400 - 33.42 T \quad (620 \sim 718^\circ\text{C}) \text{ cal/mol} \\ &= -46990 - 21.48 T \quad (718 \sim 800^\circ\text{C})\end{aligned}\quad (22)$$

Fig. 3 Temperature dependence of standard free energies of formation for Mn_7C_3 , Mn_8C_3 and Mn_{23}C_6

Table 1 Enthalpies and entropies of formation for Mn_7C_3 , Mn_8C_3 , and Mn_{23}C_6

Compounds	$\Delta^f H^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta^f S^\circ$ (e.u./mol)	Temperature (°C)
Mn_7C_3	-8.54 -12.04	16.52 12.88	620~718 718~800
Mn_8C_3	-11.68 -15.69	16.01 11.86	620~718 718~800
Mn_{23}C_6	-35.40 -46.99	33.42 21.48	620~718 718~800

Fig. 4 Relative integral molar free energy vs. composition in the Mn-C system at 1000°C

これらの結果を Fig. 3 に図示した。

一方、生成エントロピー変化および生成エンタルピー変化については次の (23), (24) の関係を用いて計算した。

$$\Delta^f S_T^\circ = -\partial \Delta^f G_T^\circ / \partial T \quad (23)$$

$$\Delta^f H_T^\circ = \Delta^f G_T^\circ + T \Delta^f S_T^\circ \quad (24)$$

これらの結果を Table 1 にまとめて示した。

また、Fig. 4 に各平衡における Mn, C の各相対部分モル自由エネルギーの関係を図示した。

V. 結 論

(1) ホタル石 (CaF_2) の単結晶を電解質として用い、下記に示すような固体電池を構成し、 $620 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定し、安定な起電力値が得られた。

但し、 MnC_x : 29.5, 29.0, 28.0, 27.5, 27.0, 26.5, 26.0, 25.5, 24.5, 23.0, 21.0 および 10 at% C の組成に相当する。

(2) 上記の電池により測定される起電力値およびそれに対応する組成との関係を検討した結果、 Mn_7C_3 および Mn_{23}C_6 の間に存在する化合物は Mn_8C_3 に相当する組成のものと考えられる。

(3) また起電力値およびその温度依存性に関する結果を用いて、 Mn_8C_3 , Mn_{23}C_6 の標準生成自由エネルギー変化について次のような値が得られた。

$$\begin{aligned}\Delta^f G^\circ(\text{Mn}_8\text{C}_3) &= -11680 - 16.01 T \quad (620 \sim 718^\circ\text{C}) \text{ cal/mol} \\ &= -15690 - 11.86 T \quad (718 \sim 800^\circ\text{C}) \text{ cal/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta^f G^\circ(\text{Mn}_{23}\text{C}_6) &= -35400 - 33.42 T \quad (620 \sim 718^\circ\text{C}) \text{ cal/mol} \\ &= -46990 - 21.48 T \quad (718 \sim 800^\circ\text{C}) \text{ cal/mol}\end{aligned}$$