日本金属学会誌 第 46 巻 第 9 号 (1982) 863-869

等圧法による溶融 Co-Mn 合金中の Mn の活量の測定*

向井 楠 宏** 舟 津 浩 二***

和 才 京 子**** 北 島 利 雄*****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 9 (1982), pp. 863-869

Measurements of Activities of Manganese in Liquid Co-Mn Alloys
by an Isobaric Method

Kusuhiro Mukai**, Kōji Funatsu***, Kyoko Wasai**** and Toshio Kitajima*****

Using an alumina capsule, an isobaric method has been developed to measure the manganese activity in the liquid Co-Mn alloys by the aid of the Fe-Mn alloys as a reference system. Results obtained are as follows: (1) Activities of manganese show negative deviations from Raoult's law and small variations with temperature within the range of experimental error. (2) Activity coefficients of manganese and cobalt are expressed by the following equations.

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = -0.1101N_{\text{Co}}^2 - 0.7024N_{\text{Co}}^3 + 0.4924N_{\text{Co}}^4, \quad 1743 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = -0.5093N_{\text{Co}}^2 + 0.2014N_{\text{Co}}^3 - 0.0122N_{\text{Co}}^4, \quad 1793 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = -0.6479N_{\text{Co}}^2 + 0.8325N_{\text{Co}}^3 - 0.5066N_{\text{Co}}^4, \quad 1843 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = -0.2434N_{\text{Co}}^2 - 0.2566N_{\text{Co}}^3 + 0.1833N_{\text{Co}}^4, \quad 1893 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{\text{Co}} = -0.1790N_{\text{Mn}}^2 - 0.6106N_{\text{Mn}}^3 + 0.4924N_{\text{Mn}}^4, \quad 1743 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{\text{Co}} = -0.2316N_{\text{Mn}}^2 - 0.1689N_{\text{Mn}}^3 - 0.0122N_{\text{Mn}}^4, \quad 1793 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{\text{Co}} = -0.4124N_{\text{Mn}}^2 + 0.5184N_{\text{Mn}}^3 - 0.5066N_{\text{Mn}}^4, \quad 1843 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{\text{Co}} = -0.2616N_{\text{Mn}}^2 - 0.2323N_{\text{Mn}}^3 + 0.1833N_{\text{Mn}}^4, \quad 1893 \text{ K}.$$

(3) The liquid Co-Mn system is classified approximately as a regular solution, according to the following facts: (i) Absolute values of heat of mixing are much smaller than RT , (ii) $\Delta \bar{S}_{\text{Mn}}^{\text{XS}}$ except for $N_{\text{Mn}}=0.1$ and $\Delta \bar{S}^{\text{XS}}$ are nearly equal to zero, (iii) linear relations between $\log \gamma_{\text{Mn}}$ and N_{Co}^2 hold for all over the range of manganese concentration, and the intersecting points at the ordinate are very close to the origin.

(Received May 4, 1982)

I. 緒 言

Mn は鋼の重要な合金元素であり、将来マンガン団塊資源の開発が進めば、より将来性のある金属となることが期待される。Mn は蒸気圧が高く、耐火物容器との反応性も高いので、Mn 合金の溶製などにおけるその合理的な利用には、Fe およびマンガン団塊の主成分である Co, Ni となる溶融合金における Mn の活量などの熱力学的諸性質を解明することが重要である。

一方、Fe, Co, Ni は原子半径、電気陰性度、磁気的性質などに多くの類似性をもつ元素にもかかわらず、それらと Mn を組合せた Fe-Mn 系⁽¹⁾、および Ni-Mn 系⁽²⁾⁽³⁾での Mn の活量は非常に異なることが報告されている。したがって周期表で Mn の隣の族に位置するⅧ族元素の Fe, Co,

Ni を他方の成分とする Mn の 2 成分系合金の活量の挙動を明らかにすることは、上記工業利用の基礎資料になりうるばかりでなく、高融点の遷移金属からなる溶融合金の活量の挙動を解明する上でも興味が持たれる。

本研究はそこで、前報の Fe-Mn 系⁽¹⁾の測定に続いて、これまでに研究が行なわれていない溶融 Co-Mn 合金中の Mn の活量の測定を、1743~1893 K において行なおうとしたものである。測定法にはアルミナカプセルを用いた等圧法(等温)を用いたが、本法は、すでに Fe-Mn-X 系⁽⁴⁾⁽⁵⁾の相互作用パラメータ(interaction parameter)の測定で明らかにされたように、高い蒸気圧をもつ溶融 Mn 合金の活量を比較的簡単にしかも十分な平衡状態で測定できる測定法であり、信頼性の高い活量の測定結果が期待できる。

** 九州工業大学金属加工学科 (Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

*** 九州工業大学大学院、現在：日本国有鉄道小倉工場 (Graduate School, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. Present address: Japan National Railway, Kitakyushu)

**** 九州工業大学金属工学科 (Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

***** 九州工業大学大学院、現在：三菱電機株式会社 (Graduate School, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. Present address: Mitsubishi Electric Co., Ltd., Shizuoka)

* 1978 年 4 月日本金属学会東京大会に一部発表

II. 実験方法

測定方法は Fe-Mn-X 系⁽⁴⁾の相互作用パラメータの測定の場合とほとんど同じである。異なるのは、一方の合金滴が Fe-Mn-X 系合金の代りに Co-Mn 系合金に置きかわるだけであるので、測定法については簡単に述べる。

1. 測定原理

密閉アルミナカプセルで周囲との質量の交換を遮断した Fe-Mn 系(基準系)と Co-Mn 系の合金滴および Mn 蒸気からなる不均一閉鎖系(Fig.1)が, Mn 蒸気を介して Mn 成分に関して平衡状態にある場合,

$$a_{\text{Mn in Fe}} = a_{\text{Mn in Co}} \quad (1)$$

$a_{\text{Mn in X}}$ は X-Mn 系のラウール基準の Mn の活量である[†]。活量の濃度単位にモル分率 $N_{\text{Mn in X}}$ をとれば,

$$a_{\text{Mn in X}} = \gamma_{\text{Mn in X}} \cdot N_{\text{Mn in X}} \quad (2)$$

$\gamma_{\text{Mn in X}}$ は Mn の活量係数である。式(1), (2)より

$$\gamma_{\text{Mn in Co}} = \gamma_{\text{Mn in Fe}} (N_{\text{Mn in Fe}} / N_{\text{Mn in Co}}) \quad (3)$$

$N_{\text{Mn in X}}$ を 2 つの合金滴の分析から、また $\gamma_{\text{Mn in Fe}}$ にこれまでに実測されている値を用いれば、式(3)より、 $\gamma_{\text{Mn in Co}}$ が求まる。 $\gamma_{\text{Mn in Fe}}$ の実測値には向井ら⁽¹⁾の値を用いた。1843 K 以外の温度 T_2 での活量係数 $\gamma_{\text{Mn in Fe}}(T_2)$ については、Fe-Mn 系が正則溶液の挙動を示す⁽¹⁾ことから次式(4)

$$T_2 \ln \gamma_{\text{Mn in Fe}}(T_2) = T_1 \ln \gamma_{\text{Mn in Fe}}(T_1) \quad (4)$$

より求めた⁽¹⁾。 $T_1 = 1843$ K.

- A Alumina capsule
- B Drop of Fe-Mn alloy
- C Alumina chip
- D Drop of Co-Mn alloy

Fig.1 Schematic drawing of the arrangement of specimens in the alumina capsule.

2. 測定方法

反応炉: Fe-Mn-X 系⁽⁴⁾の相互作用パラメータの測定で使ったのと同じ Mo 線を巻いた電気抵抗炉である。今回は、内径 29 mm のアルミナ炉心管の長さを前回⁽⁴⁾の 550 mm から 600 mm に長くして、軸方向の温度分布が 20 mm の範囲で ± 0.75 K 以内に収まるように改良を加えた。

合金試料: Fe に電解鉄 (Fe, 99.9% 以上), Mn に電解マンガン (Mn, 99.9% 以上), Co に 99.6% 以上の純度の

ものを用い、プラズマジェットボタン溶解炉で溶製し、それを約 0.4~0.5 g の塊状に切出し測定用合金試料とした。

密閉アルミナカプセル: Fig.1 に示すように、アルミナカプセル中に合金滴を入れ、プラズマジェットボタン溶解炉を用いてアルミナ栓で融着して封じた。カプセルの長さは可能な限り短くして約 16 mm とした。

このアルミナカプセルを 2~4 個白金線で束ねて、精製 Ar 気流中の炉内で測定温度に保持し、平衡に到達後冷却した。試料の冷却の速さは、熱電対の指示が測定温度から合金試料の固相線温度に到達するまでに最高 540 s 程度を要するものであった。

合金試料の Mn 分析は、過硫酸アンモニウム酸化過マンガン酸吸光光度法で行なった。

III. 測定法の検討

1. 誤差

(1) 偶然誤差 両合金滴の Mn の分析誤差が主なものである。両合金滴の Mn の分析誤差に起因する $\gamma_{\text{Mn in Co}}$ の相対誤差は、式(3)を用いて分析時の希釈率との関係から、 $N_{\text{Mn in Co}} \leq 0.16$ では $\pm 5\%$ 以下、 $N_{\text{Mn in Co}} > 0.16$ では $\pm 2\%$ 以下と見積もられる。

(2) 系統誤差 基準系の活量係数 $\gamma_{\text{Mn in Fe}}$ の誤差: 本研究で用いた $\gamma_{\text{Mn in Fe}}$ の系統誤差は土数%以内と推定でき、測定値のばらつきも小さい⁽¹⁾。また、それぞれに測定法の異なる三本木ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾、Steiler ら⁽⁸⁾の測定結果と Mn の全濃度範囲で 8% 以内の一致を示す。1843 K 以外の温度 T_2 では、1843 K における $\gamma_{\text{Mn in Fe}}^{(1)}$ を用いて式(4)から $\gamma_{\text{Mn in Fe}}(T_2)$ を求めた。なお、Batalin ら⁽⁹⁾は Mn の部分モル溶解熱 $\Delta \bar{H}_{\text{Mn}}$ が正であることを報告している。この値を用いて次式(5)から $\gamma_{\text{Mn in Fe}}(T_2)$ を算出した場

$$\ln (\gamma_{\text{Mn in Fe}}(T_1) / \gamma_{\text{Mn in Fe}}(T_2)) = (\Delta \bar{H}_{\text{Mn}} / R) (1/T_1 - 1/T_2) \quad (5)$$

合、式(4)から求めた値との差は、本測定範囲では 1743 K, $N_{\text{Mn in Fe}} \approx 0.36$ で最大となるが、その場合でも式(4)から求めた値より 1.7% 小さくなるにすぎない。 R は気体定数である。一方本研究と同一の方法で測定した Ni-Mn 系の Mn の活量係数⁽³⁾は、1743 K において Pratt ら⁽²⁾の torsion-effusion method による測定値との差が平均して 7% 程度とみなせる⁽³⁾。以上の結果を考慮すれば、1743~1893 K における $\gamma_{\text{Mn in Fe}}^{(1)}$ の系統誤差は土数%程度か、それを少し越える程度に収まるものと推定される。

合金試料の純度: Co の純度, 99.6% 以上, は Fe, Mn に比べて悪い。その主な不純物は Fe, Ni である。純度 99.99% の Co から作成した合金試料を用いて、99.6% 以上の場合と比較した。本測定範囲で Co 濃度の最も高い、すなわち Co 試料が持つ不純物元素の濃度が最も高くなる濃度において $\gamma_{\text{Mn in Co}}$ を測定し、1843 K で 0.547 ($N_{\text{Mn in Co}} = 0.0259$), 0.549 ($N_{\text{Mn in Co}} = 0.0283$) を得た。この値は後

[†] 添字 Mn in X は X-Mn 系の Mn に関する量を意味し、後出のすべての量に共通して用いる。

述する Fig.5 に示す純度 99.6% 以上の場合の値と、活量係数のばらつきの幅 0.48~0.55 ($N_{\text{Mn in Co}}=0.027$) の範囲で一致し、Co 中の不純物の活量係数への影響は検出されなかった。

合金試料の汚染：合金試料作成の際のプラズマジェットボタン溶解炉からの Cu, W の混入は、 10^{-3} at% 程度である⁽¹⁾。平衡反応時のアルミナカプセルと合金滴との反応による汚染については、本測定での最高温度 1893 K, 最高の Mn 濃度, $N_{\text{Mn in Co}}=0.8$ において調べた。測定温度に 14.4 ks 保持した場合, Fe-Mn 合金滴で Al, 0.025 at%, Si, 0.04 at%, Co-Mn 合金滴で Al, 0.04 at%, Si, 0.06 at% であった。Fe-Mn 合金滴中の酸素濃度は、アルミナカプセル中, 1843 K に 28.8 ks 保持した 0.1 at% Mn と 2 at% Mn の合金滴について調べた結果, 0.008 at% 以下であった。カプセル内での両合金滴間の Co, Fe の移行については、Co-Mn 合金の Mn 濃度の最小濃度 4 at% においてカプセルを 1893 K で 25.2 ks 保持した場合を調べた。その結果 Fe-Mn 合金滴中の Co は 0.08 at% 以下, Co-Mn 合金滴中の Fe は 0.009 at% 以下であった。

以上の汚染元素が $\gamma_{\text{Mn in Fe}}$ へおよぼす影響の総和を、相互作用助係数 $\epsilon^{(X)}_{\text{Mn in Fe}}$ ⁽¹⁰⁾ から換算した相互作用母係数 $\epsilon^{(X)}_{\text{Mn in Fe}}$ † を用いて見積もると相対誤差にして 0.3% である。 $\gamma_{\text{Mn in Co}}$ については Co を溶媒とする系の相互作用母係数の実測値がないので不明であるが、 $\epsilon^{(X)}_{\text{Mn in Co}}$ が $\epsilon^{(X)}_{\text{Mn in Fe}}$ より 3 倍†† 大きいとしても、 $\gamma_{\text{Mn in Co}}$ への影響は相対誤差にして -1% である。

以上の検討結果より、基準系の $\gamma_{\text{Mn in Fe}}$ の系統誤差および合金試料中の不純物に起因する $\gamma_{\text{Mn in Co}}$ の系統誤差の和は、大きくとも $\pm 10\%$ 程度と推定される。

2. 平衡条件の検討

Co 合金滴の Mn 濃度がおおよそ等しく、式(3)の右辺すなわち $\gamma'_{\text{Mn in Co}} = \gamma_{\text{Mn in Fe}} (N_{\text{Mn in Fe}}/N_{\text{Mn in Co}})$ 、(平衡の場合が $\gamma_{\text{Mn in Co}}$) の値が異なる 2 対のカプセルを測定温度に異なる時間保持し、 $\gamma'_{\text{Mn in Co}}$ の経時変化を調べた。一例として 1843 K, $N_{\text{Mn in Co}}=0.5$ の結果を Fig.2 に示す。Fig.2 より、上下から近づいた $\gamma'_{\text{Mn in Co}}$ は偶然誤差 (Mn の分析誤差) 内で一致し、それ以上長く保持しても $\gamma'_{\text{Mn in Co}}$ は変化せず、しかも $N_{\text{Mn in Co}}$, $N_{\text{Mn in Fe}}$ も変化しない。それゆえ $N_{\text{Mn in Co}}$ が等しく $\gamma'_{\text{Mn in Co}}$ の異なるカプセルの対において、 $\gamma'_{\text{Mn in Co}}$ が互いに上下方向から近づき分析誤差内で一致した場合、その $\gamma'_{\text{Mn in Co}}$ は平衡

Fig.2 Variations of $N_{\text{Mn in Fe}}$, $N_{\text{Mn in Co}}$, and $\gamma'_{\text{Mn in Co}}$ with holding time at 1843 K. $\gamma'_{\text{Mn in Co}} = \gamma_{\text{Mn in Fe}} \cdot (N_{\text{Mn in Fe}}/N_{\text{Mn in Co}})$. $N_{i \text{ in } X}$: Mole fraction of the element i in i-X system. $\gamma_{\text{Mn in Co}}$: Activity coefficient of manganese in Co-Mn system. Time in parenthesis shows holding time.

値 $\gamma_{\text{Mn in Co}}$ とみなしてよいことがわかる。それゆえ、以後の測定では、この条件を満たしたものを平衡値 $\gamma_{\text{Mn in Co}}$ として採用した。

IV. 結果と考察

測定は 1743 K, 1793 K, 1843 K, 1893 K の各温度においてほぼ全濃度範囲において行なった。その結果を $\log \gamma_{\text{Mn}}$ と N_{Mn} の関係で Fig.3~6 に示す。Fe-Mn 基準系の液相線温度の関係で 1743 K では $N_{\text{Mn}} \geq 0.5$, 1793 K では $N_{\text{Mn}} \geq 0.2$ において測定した。1843 K 以上の N_{Mn} が 0.9 付近の高 Mn 濃度域では、カプセル内での Mn の移行反応が遅い上に、平衡位置へ向かっての反応がほとんど認められなくなった。そのため、Fig.5, 6 に示すように N_{Mn} が 0.9 付近の高 Mn 濃度域での測定値は得られなかった。こ

Fig.3 The relation between $\log \gamma_{\text{Mn}}$ and N_{Mn} in liquid Co-Mn alloys at 1743 K.

† 実測値のない $\epsilon^{(\text{Al})}_{\text{Mn in Fe}}$, $\epsilon^{(\text{Cu})}_{\text{Mn in Fe}}$ については、実験結果、 $\epsilon^{(X)}_{\text{Mn in Fe}} = -0.44n_{X, \text{eff}} - 0.67$ ⁽⁵⁾ から推定した。 $n_{X, \text{eff}}$ は X 成分元素の有効自由電子数である。

†† 相互作用母係数についての諸家の測定結果をもとにすれば、 $\epsilon^{(3)}_{2 \text{ in } 1} = b(\pm n_{X, \text{eff}}) + c$ が成立し、勾配 $b = n_{2, \text{eff}}/n_{1, \text{eff}}$ の関係がある⁽¹¹⁾。 $n_{\text{Co, eff}} = -1.71$, $n_{\text{Fe, eff}} = -2.66$ ゆえ、 b は Co を溶媒とする方が Fe の場合より 1.6 倍大きい。そこで 1.6 の約 2 倍すなわち $3\epsilon^{(X)}_{\text{Mn in Fe}} \approx \epsilon^{(X)}_{\text{Mn in Co}}$ と仮定した。

Fig.4 The relation between $\log \gamma_{\text{Mn}}$ and N_{Mn} in liquid Co-Mn alloys at 1793 K.

Fig.5 The relation between $\log \gamma_{\text{Mn}}$ and N_{Mn} in liquid Co-Mn alloys at 1843 K.

の原因は不明であるが、凝固後の合金滴のまわりのカプセル内壁は黄色、灰黒色に変色し、灰黒色の変色部はしばしばカプセルの外側にまでおよび、カプセルに穴があくこともあった。それゆえ、この原因としては、アルミナカプセルと合金滴の Mn との反応によって合金滴表面が薄い酸化膜に覆われるなど何らかの副反応によって Mn の移行が妨害されること、またカプセルに穴があくなどして Mn 蒸気のもれが平衡位置へ向かっての反応の進行を妨害することなどが推定される。

1. 活量係数と濃度との関係

得られた Mn の活量係数の測定値と濃度 N_{Co} との関係は、最小二乗法を用いて N_{Co} に関する多項式で表わした。その結果、本測定範囲でこの関係は 4 次式を用いてよく表わせることがわかった。得られた関係式を式 (6)~(9) に

Fig.6 The relation between $\log \gamma_{\text{Mn}}$ and N_{Mn} in liquid Co-Mn alloys at 1893 K.

示す。なお、1743 K, 1793 K では Mn の低濃度域での実測値が存在しない。そこで 1793 K より高い温度での測定値をもとにして得た IV.2. に示す $\log \gamma_{\text{Mn}}$ と $1/T$ との関係から外挿した値 (Fig.3, 4 中の $\triangle$ 印) を実測値とともに用いて、全濃度範囲での関係式を求めた。それが式 (6'), (7') である。

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = 0.2551 N_{\text{Co}}^2 - 3.2375 N_{\text{Co}}^3 + 4.3770 N_{\text{Co}}^4, \quad (6)$$

$$0 \leq N_{\text{Co}} \leq 0.503, \quad 1743 \text{ K},$$

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = -0.1101 N_{\text{Co}}^2 - 0.7024 N_{\text{Co}}^3 + 0.4924 N_{\text{Co}}^4, \quad (6')$$

$$0 \leq N_{\text{Co}} < 1, \quad 1743 \text{ K},$$

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = -0.6503 N_{\text{Co}}^2 + 0.7969 N_{\text{Co}}^3 - 0.5801 N_{\text{Co}}^4, \quad (7)$$

$$0 \leq N_{\text{Co}} \leq 0.792, \quad 1793 \text{ K},$$

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = -0.5093 N_{\text{Co}}^2 + 0.2014 N_{\text{Co}}^3 - 0.0122 N_{\text{Co}}^4, \quad (7')$$

$$0 \leq N_{\text{Co}} < 1, \quad 1793 \text{ K},$$

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = -0.6479 N_{\text{Co}}^2 + 0.8325 N_{\text{Co}}^3 - 0.5066 N_{\text{Co}}^4, \quad (8)$$

$$0 \leq N_{\text{Co}} < 1, \quad 1843 \text{ K},$$

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = -0.2434 N_{\text{Co}}^2 - 0.2566 N_{\text{Co}}^3 + 0.1833 N_{\text{Co}}^4, \quad (9)$$

$$0 \leq N_{\text{Co}} < 1, \quad 1893 \text{ K},$$

式 (6), (7), (8), (9) の関係を Fig.3~6 に実線で、また式 (6'), (7') の関係を Fig.3, 4 に破線で示した。式 (6'), (7'), (8), (9) から Gibbs-Duhem 式を用いて $\log \gamma_{\text{Co}}$ と N_{Mn} との関係式が求められる。得られた関係式を式 (10)~(13) に示す。

$$\log \gamma_{\text{Co}} = -0.1790 N_{\text{Mn}}^2 - 0.6106 N_{\text{Mn}}^3 + 0.4924 N_{\text{Mn}}^4, \quad (10)$$

$$1743 \text{ K},$$

$$\log \gamma_{\text{Co}} = -0.2316 N_{\text{Mn}}^2 - 0.1689 N_{\text{Mn}}^3 - 0.0122 N_{\text{Mn}}^4, \quad (11)$$

$$1793 \text{ K},$$

$$\log \gamma_{\text{Co}} = -0.4124 N_{\text{Mn}}^2 + 0.5184 N_{\text{Mn}}^3 - 0.5066 N_{\text{Mn}}^4, \quad (12)$$

$$1843 \text{ K},$$

$$\log \gamma_{\text{Co}} = -0.2616 N_{\text{Mn}}^2 - 0.2323 N_{\text{Mn}}^3 + 0.1833 N_{\text{Mn}}^4, \quad (13)$$

$$1893 \text{ K},$$

式 (6'), (7'), (8), (9) から Mn の無限希薄状態における Mn の活量係数 γ_{Mn}° , および相互作用母係数 $\epsilon_{\text{Mn}}^{(\text{Mn})}$

が求まる。Mn の低濃度域での実測値が豊富な 1843 K, 1893 K の値を次に示す。

$$\gamma_{\text{Mn}}^{\circ}=0.476, \quad \varepsilon_{\text{Mn}}^{(\text{Mn})}=1.90, \quad 1843 \text{ K}$$

$$\gamma_{\text{Mn}}^{\circ}=0.482, \quad \varepsilon_{\text{Mn}}^{(\text{Mn})}=1.21, \quad 1893 \text{ K}$$

同様に、式(10), (11), (12), (13)から、 $\gamma_{\text{Co}}^{\circ}, \varepsilon_{\text{Co}}^{(\text{Co})}$ が求まる。1843 K, 1893 K の値を次に示す。

$$\gamma_{\text{Co}}^{\circ}=0.398, \quad \varepsilon_{\text{Co}}^{(\text{Co})}=2.98, \quad 1843 \text{ K}$$

$$\gamma_{\text{Co}}^{\circ}=0.489, \quad \varepsilon_{\text{Co}}^{(\text{Co})}=1.12, \quad 1893 \text{ K}.$$

2. 活量係数と温度との関係

式(6), (7), (8), (9)から得られる活量係数の対数 $\log \gamma_{\text{Mn}}$ を 0.1 モル分率間隔の一定 Mn 濃度において $1/T$ との関係で示したのが Fig. 7 である。 $N_{\text{Mn}}=0.1$ では温度範囲がせまいので、新たに 1813 K で 7 点 ($N_{\text{Mn}}=0.093 \sim 0.113$) と 1873 K で 5 点 ($N_{\text{Mn}}=0.099 \sim 0.106$) の測定から得た値を追加した。 $\log \gamma_{\text{Mn}}$ と $1/T$ との直線関係は十分なものではないが、両者の関係をこの温度範囲で直線とみなして最小二乗法を用いて求めた。その結果を Fig. 7 に実線で示す。直線の傾きから、 γ_{Mn} は全体として温度の上昇とともに増加する傾向にあるが、その温度変化は測定値のばらつきの範囲程度のものである。

Fig. 7 The relation between $\log \gamma_{\text{Mn}}$ and $1/T$ in liquid Co-Mn alloys. Solid lines were obtained by the method of least squares.

3. 活量およびその他の熱力学的性質

Mn の活量は、Fe-Mn 系⁽¹⁾とは反対に全濃度範囲でラウールの法則からやや負に偏倚し、その温度変化はおおよそ測定値のばらつきの範囲程度の小さなものである。Fig. 8 にはそこで活量と濃度との関係について、式(8)と(12)から求めた 1843 K での結果を示す。

Fig. 9 には、1843 K における混合の部分モル自由エネルギー $\Delta \bar{G}_i$ および混合自由エネルギー ΔG を示した。 ΔG は Fe-Mn 系⁽¹⁾と同様にほぼ左右対称で、 $N_{\text{Mn}}=0.5$ で最小値 -13.4 kJ/mol を示し、Fe-Mn 系の最小値 -9.2 kJ/

Fig. 8 Activities of manganese and cobalt, a_{Mn} and a_{Co} , in liquid Co-Mn alloys at 1843 K. Dotted lines: Calculated from the ideal associated solution model⁽¹⁴⁾ assuming the formation of CoMn and CoMn_3 .

Fig. 9 Integral and partial molar free energies of mixing in liquid Co-Mn alloys at 1843 K.

$\text{mol}^{(1)}$ より絶対値で約 1.5 倍大きい。他の温度でも ΔG は $N_{\text{Mn}}=0.5$ で最小値を示し、1743 K で -13.0 kJ/mol , 1793 K で -13.5 kJ/mol , 1893 K で -13.9 kJ/mol であった。

Fig. 7 に示す $\log \gamma_{\text{Mn}}$ と $1/T$ との関係(実線)と次式から、 $\Delta \bar{H}_{\text{Mn}}, \Delta \bar{S}_{\text{Mn}}^{\text{XS}}$ を求めた。

$\log \gamma_{\text{Mn}} = (\Delta \bar{H}_{\text{Mn}} / 2.303 R) (1/T) - \Delta \bar{S}_{\text{Mn}}^{\text{XS}} / 2.303 R$ (14)
ここで、 $\Delta \bar{S}_{\text{Mn}}^{\text{XS}}$ は Mn の過剰部分モルエントロピーである。その結果を Fig. 10, 11 に示す。図中 $\Delta \bar{H}_{\text{Mn}}, \Delta \bar{S}_{\text{Mn}}^{\text{XS}}$ の縦線の長さは 2σ (σ は標準偏差)を示す。 $\Delta \bar{H}_{\text{Co}}, \Delta \bar{S}_{\text{Co}}^{\text{XS}}$ は Gibbs-Duhem 式を用いて Mn 成分の結果から算出した。 $\Delta \bar{H}_{\text{Mn}}$ は $N_{\text{Mn}}=0.1, 0.4$ を除き、 2σ 内に零の値を含む。混合熱 ΔH の絶対値は小さく、最小値は -4.2 kJ/mol である。 $\Delta \bar{S}_{\text{Mn}}^{\text{XS}}$ は $N_{\text{Mn}}=0.1$ 以外では 2σ 内に零を含むか、零に非常に近い値をもつ。過剰エントロピー ΔS^{XS} の絶対値は小さく、 $0.75 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 以下である。しかし、こ

Fig.10 Integral and partial molar heats of mixing in liquid Co-Mn alloys between 1743 K and 1893 K.

Fig.11 Integral and partial excess molar entropies of mixing in liquid Co-Mn alloys between 1743 K and 1893 K.

のようにして求めたエンタルピー、エントロピーに関する諸量は、測定点の少なさおよび γ_{Mn} の誤差を考慮に入れると、 2σ の値を含めて誤差の大きいものであることは否めず、より正確な値は今後の研究に待たなければならない。

4. 正則性の検討

正則溶液の定義⁽¹²⁾、すなわち次式 (15)、(16) が成立つこと、をもとにして、熔融 Co-Mn 合金系の正則性を検討した。

$$\Delta \bar{S}_i^{XS} = 0 \quad (15)$$

$$RT \ln \gamma_i = \alpha(1 - N_i)^2 \quad (16)$$

ここに α は濃度に無関係な定数。

Ⅳ.3. の $\Delta \bar{S}_{Mn}^{XS}$ の結果より、測定誤差を考慮すれば、 $N_{Mn} = 0.1$ 付近の Mn の低濃度域を除き式 (15) がほぼ成立つと考えることができる。また、 $|\Delta S^{XS}| \leq 0.75 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ は、理想溶液の混合のエントロピーの絶対値 $|\Delta S| \leq 5.76 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ に比較して非常に小さい。 $|\Delta H| \leq 4.2 \text{ kJ/mol}$ は RT よりかなり小さく、このことから本系は成分原子間の無秩序分布の程度が大きいと考えられる状態にある⁽¹³⁾といえる。

次に $\log \gamma_{Mn}$ と N_{Co}^2 の関係を、ほぼ全濃度範囲で実測値のある 1843 K と 1893 K において調べた。その結果、両者の間には直線関係、式 (17) が近似的に成立つことがわかった。

$$\log \gamma_{Mn} = \alpha' N_{Co}^2 + I \quad (17)$$

ここに α' , I は定数。相関係数は 0.993 以上であり、 I は 1843 K で -0.0129 , 1893 K で -0.0009 で、 I の 2σ 内に零を含むか零に非常に近い値をもつことがわかった。しかし正則溶液の場合には式 (16) より、さらに $\alpha' = \alpha/2.303 RT$ (ただし $I=0$) となるべきであるが、式 (17) の α' から求めた $\alpha \pm \sigma$ は 1843 K で $10.5 \pm 0.2 \text{ kJ/mol}$, 1893 K で $11.8 \pm 0.3 \text{ kJ/mol}$ となり、11% 程度の相違がある。それゆえ $\log \gamma_{Mn}$ と N_{Co}^2 との関係は、 $I=0$ および $\alpha' \propto 1/T$ が正確に成立つとはいえないが、ある程度これに近い関係にあることがわかる。

以上の結果より、熔融 Co-Mn 合金系は正則溶液にかなり近い系であるといえる。

5. 理想会合溶液モデルからの考察

Ⅳ.4. より、熔融 Co-Mn 合金系は正則溶液に近い系であることがわかった。しかし測定誤差を考慮に入れても、正則溶液の条件を満たさぬ部分のあることも事実である。そこで、本系の活量と濃度との関係を理想会合溶液モデルを用いて検討してみた。すでに和才ら⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾は活量が負に偏倚する熔融二元合金系に理想会合溶液モデルを適用し、状態図中の金属間化合物や中間相を会合分子種の基本に選ぶことによって、活量、エンタルピー、エントロピーなどの熱力学的性質を定量的に説明できることを明らかにした。Co-Mn 系の状態図には、明確な化合物などの存在は示されていないが、 CoMn , CoMn_2 , CoMn_3 の存在の可能性が報告されている⁽¹⁶⁾。そこでこれらの化合物の全てあるいはそれらのいくつかの組合せを会合分子種と仮定し、理想会合溶液モデル⁽¹⁴⁾から a_{Mn} , a_{Co} を計算した。Fig.8 に、測定値の最も多い 1843 K での計算結果(破線)を示す。図中の破線は会合分子種として CoMn , CoMn_3 を仮定した場合のもので、この組合せが最もよく測定結果を説明できた。他の温度でも同様に、上記 3 種の化合物のいくつかを会合分子種とする組合せで測定結果をよく説明できた。

以上の結果をⅣ.4. の結果と併せて考えると、熔融 Co-Mn 合金系は熱力学的性質に基づいて分類すれば、正則溶液に近い系とみなせるが、完全な無秩序分布とはいえず、わずかではあるが、会合分子状の異種原子間の優先的な配位が部分的に存在しう状態にあると考えることができる。

V. 結 言

(1) 測定原理の簡明な密閉アルミナカプセルを用いた等圧法により、熔融 Co-Mn 合金中の Mn の活量の測定を、Fe-Mn 系を基準系に用いて測定することを試みた。その結果、十分な平衡状態のもとで比較的精度よく活量測定できることが明らかになった。

(2) 熔融 Co-Mn 合金系の Mn の活量は、全濃度範囲でラウールの法則から負に偏倚する。1743~1893 K にお

る Mn の活量の温度変化は小さく、測定値のばらつきの範囲程度である。

純 Mn, Co の液体状態を標準に濃度単位をモル分率にとったときの Mn, Co の活量係数はそれぞれ次の実験式で示される。

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = -0.1101 N_{\text{Co}}^2 - 0.7024 N_{\text{Co}}^3 + 0.4924 N_{\text{Co}}^4, \quad 1743 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = -0.5093 N_{\text{Co}}^2 + 0.2014 N_{\text{Co}}^3 - 0.0122 N_{\text{Co}}^4, \quad 1793 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = -0.6479 N_{\text{Co}}^2 + 0.8325 N_{\text{Co}}^3 - 0.5066 N_{\text{Co}}^4, \quad 1843 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{\text{Mn}} = -0.2434 N_{\text{Co}}^2 - 0.2566 N_{\text{Co}}^3 + 0.1833 N_{\text{Co}}^4, \quad 1893 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{\text{Co}} = -0.1790 N_{\text{Mn}}^2 - 0.6106 N_{\text{Mn}}^3 + 0.4924 N_{\text{Mn}}^4, \quad 1743 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{\text{Co}} = -0.2316 N_{\text{Mn}}^2 - 0.1689 N_{\text{Mn}}^3 - 0.0122 N_{\text{Mn}}^4, \quad 1793 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{\text{Co}} = -0.4124 N_{\text{Mn}}^2 + 0.5184 N_{\text{Mn}}^3 - 0.5066 N_{\text{Mn}}^4, \quad 1843 \text{ K}$$

$$\log \gamma_{\text{Co}} = -0.2616 N_{\text{Mn}}^2 - 0.2323 N_{\text{Mn}}^3 + 0.1833 N_{\text{Mn}}^4, \quad 1893 \text{ K}$$

無限希薄状態における活量係数および相互作用母係数として次の結果を得た。

$$\gamma^{\circ}_{\text{Mn}} = 0.476, \quad \varepsilon_{\text{Mn}}^{(\text{Mn})} = 1.90, \quad 1843 \text{ K}$$

$$\gamma^{\circ}_{\text{Mn}} = 0.482, \quad \varepsilon_{\text{Mn}}^{(\text{Mn})} = 1.21, \quad 1893 \text{ K}$$

$$\gamma^{\circ}_{\text{Co}} = 0.398, \quad \varepsilon_{\text{Co}}^{(\text{Co})} = 2.98, \quad 1843 \text{ K}$$

$$\gamma^{\circ}_{\text{Co}} = 0.489, \quad \varepsilon_{\text{Co}}^{(\text{Co})} = 1.12, \quad 1893 \text{ K}$$

(3) 熔融 Co-Mn 合金系の他の熱力学的性質として次の結果を得、(ii), (iii) の結果よりこの系は正則溶液に近い系とみなせることがわかった。(i) ΔG はほぼ左右対称で、最小値は $N_{\text{Mn}} = 0.5$ で $-13.0 \sim -13.9 \text{ kJ/mol}$ を示す。

(ii) 活量係数と温度との関係より求めた $\Delta \bar{S}_{\text{Mn}}^{\text{XS}}$ は $N_{\text{Mn}} = 0.1$ を除き 2σ 内に零を含むか零に非常に近い値を持つ。 ΔS^{XS} , ΔH の絶対値も小さく、 $|\Delta S^{\text{XS}}| \leq 0.75 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, $|\Delta H| \leq 4.2 \text{ kJ/mol}$ である。(iii) $\log \gamma_{\text{Mn}}$ と N_{Co}^2 との間には、全濃度範囲で近似的に良好な直線関係が成立し、その切片はほとんど零に近い。

(4) 活量は、Co-Mn 系状態図に存在の可能性が指摘されている化合物の中のいくつかを会合分子種にもつ理想会合溶液モデルを用いて定量的に説明できる。それゆえ、熔融 Co-Mn 合金系は熱力学的性質から分類すれば正則溶液に近いといえるが、完全な無秩序分布とはいえず、わずかなではあるが会合分子状の配位の可能性が考えられる状態にあるといえる。

終りに、本実験に協力された菅 俊廣、太田 稔、西来路進、谷川栄治、山平耕作、三宅新一の諸君に深く感謝致します。

文 献

- (1) 向井楠宏, 相部久男, 北島利雄: 日本金属学会誌, **46**(1982), 487.
- (2) J.N.Pratt and N.Ahmad: Final Tech. Report, U.S.D.A. Grant No.DA-ERO-124-74-G0060, June (1975).
- (3) 向井楠宏, 和才芳美, 舟津浩二, 和才京子, 児田英明: 日本金属学会誌, **46**(1982), 870.
- (4) 向井楠宏, 内田秋夫: 鉄と鋼, **60**(1974), 325.
- (5) 向井楠宏, 田上俊男: 鉄と鋼, **61**(1975), 2328.
- (6) K.Sanbongi and M.Ohtani: Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., **A7**(1955), 204.
- (7) R.Hultgren, P.D.Desai, D.H.Hawkins, M.Gleiser and K.K.Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Soc. Metals, (1973).
- (8) J.-M.Steiler, P.Riboud, M.Onillon and M.Olette: Compt. Rend., **277**(1973), 1207.
- (9) G.I.Batalin, N.N.Minenko and V.S.Sudavtsova: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal., (1974), No.5, 99.
- (10) 鉄鋼便覧Ⅰ 基礎, 日本鉄鋼協会編, 丸善, (1980), 20.
- (11) 向井楠宏: 日本金属学会誌, **38**(1974), 271.
- (12) 斎藤恒三 他: 冶金物理化学, 新制金属講座, 新版製錬篇, 日本金属学会, (1964), 81.
- (13) C.Wagner: *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley Press, Inc., Cambridge, Mass., (1952), 34.
- (14) 和才京子, 向井楠宏: 日本金属学会誌, **45**(1981), 593.
- (15) 和才京子, 向井楠宏: 日本金属学会誌, **46**(1982), 266.
- (16) M.Hansen and K.Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958).