1173~1473 K における Fe-Mo-O 系の相関係

香山滉一郎 原田 智 裕[†]

姫路工業大学工学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 12 (1994), pp. 1401-1407

Phase Diagram of Fe-Mo-O System at 1173~1473 K

Koichiro Koyama and Tomohiro Harada

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology,
2167 Shosha, Himeji

The phase relationships in the Fe-Mo-O system in the solid state, which are necessary to determine thermodynamic quantities of the Fe-Mo and Fe-Mo-O systems by the electromotive force method using an oxide solid electrolyte, were determined by X-ray diffraction analysis and electromotive force measurements in the temperature range from 1173 to 1473 K. The $\alpha\text{Fe}(\text{Mo})$ - Fe_3Mo_2 - $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ three phase equilibrium at low temperatures changes to the $\alpha\text{Fe}(\text{Mo})$ - Fe_3Mo_2 - Fe_2MoO_4 three phase equilibrium at $1230\text{ K} \pm 4\text{ K}$. FeMoO_3 does not exist at around 1273 K. At 1173 K, the FeMoO_4 - $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - MoO_3 three phase equilibrium is incorrect, and the FeMoO_4 - $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - MoO_2 three phase equilibrium is correct.

(Received July 1, 1994)

Keywords: phase diagram, phase relationship, iron-molybdenum-oxygen system, $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, FeMoO_4 , Fe_2MoO_4 , $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, Fe_3Mo_2 , FeMoO_3

I. 緒 言

著者らの研究室では、これまでに2成分ホウ化物 Ni_3B , Ni_2B , Co_3B , Co_2B , CoB , Fe_3B , Fe_2B , Mo_2B , MoB , W_2B , WB ならびに3成分ホウ化物 NiMo_2B_2 , NiW_2B_2 の標準生成ギブスエネルギーを、酸化物固体電解質を用いる起電力法により測定し、報告した⁽¹⁾⁻⁽¹⁰⁾。また、 CoMo_2B_2 および FeMo_2B_2 の標準生成ギブスエネルギーを測定するために必要な $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ および FeWO_4 の標準生成ギブスエネルギーを測定した⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。本研究はこれらと同様の方法で FeMo_2B_2 の標準生成ギブスエネルギーを測定する研究の一部である。

FeMo_2B_2 の標準生成ギブスエネルギーを、同様の方法で測定するためには、後記のように、Fe-Mo 2成分系の熱力学諸量が分かっている必要はない。Fe-Mo 2成分系は鉄基合金を構成する基本系であるにもかかわらず、その熱力学諸量は十分に明らかにされていない。Fe-Mo 2成分系の熱力学諸量を酸化物固体電解質を用いて測定するためには、Fe-Mo 2成分系と平衡する酸化物相が、すなわち Fe-Mo 2成分系側の Fe-Mo-O 3成分系の相関係が明らかにされており、しかも、それら酸化物相の標準生成ギブスエネルギーが既知であることが必要である。

Fe-Mo-O 3成分系の相関係については、これまでに Fig. 1 に示す 1173 K における Schmahl と Dillenburg⁽¹³⁾ の研究と

Fig. 1 Phase relationships in the Fe-Mo-O system at 1173 K by Schmahl and Dillenburg⁽¹³⁾. Circles A~P denote the compositions of the specimens prepared for confirming the phase relationships by the present authors.

Fig. 2-1 と Fig. 2-2 に示す 1173 K および 1273 K における Kleykamp と Schauer⁽¹⁴⁾ の研究がある。両者の研究結果では、Fe-Mo 2成分系と平衡する酸化物相が異なっている。また、Rusakov ら⁽¹⁵⁾ は、 Fe_2MoO_4 と $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の中間に FeMoO_3 が存在することを報告しているが、Schmahl と Dillenburg お

[†] 姫路工業大学大学院生，現在：新キャタピラー三菱㈱

Fig. 2-1 Phase relationships in the Fe-Mo-O system at 1173 K by Kleykamp and Schauer⁽¹⁴⁾. Circles A, B, C, E, and K~Q denote the compositions of the specimens prepared for confirming the phase relationships by the present authors.

Fig. 2-2 Phase relationships in the Fe-Mo-O system at 1273 K by Kleykamp and Schauer⁽¹⁴⁾. Circles A, B, C, E, and K~Q denote the compositions of the specimens prepared for confirming the phase relationships by the present authors.

および Kleykamp と Schauer の相関係図 Fig. 1, Fig. 2-1 および Fig. 2-2 には、その存在は記載されていない。このように、Fe-Mo 2 成分系と平衡する酸化物相については未だ確定していないと言える。そこで、本研究では、Schmahl と Dillenburger および Kleykamp と Schauer よりも広い温度範囲である 1173 K から 1473 K で、Fe-Mo-O 3 成分系の相関係について再検討したので報告する。

II. 実験方法

試料はつぎに述べる 1 次出発物質およびそれらを用いて調製した 2 次出発物質を用いて作製した。

1. 1 次出発物質

1 次出発物質には、つぎの市販物質を用いた：鉄粉 (99.9%)、 α - Fe_2O_3 粉 (99.9%)、モリブデン粉 (99.7%)、 MoO_3 粉 (99.5%)。

2. 2 次出発物質の合成

2 次出発物質は、後述するように、所定の物質を所定の割合で秤量し、十分に混合したのち、直径 10 mm の円柱状に圧縮成形し (成形圧 500 MPa)、石英管に真空封入し、所定の温度で所定の時間熱処理したのち、水中に急冷して合成した。 Fe_3Mo_2 相の場合には、圧縮成形体をアルゴンガス雰囲気中でモリブデン電極を用いてアーク溶解を行ったのち、石英管に真空封入した。

(1) Fe_3O_4 の合成

Fe と Fe_2O_3 をモル比 1 : 4 の割合で秤量し、この混合物を 1273 K で 345.6 ks (96 h) 熱処理した。X 線回折により、得られた物質が Fe_3O_4 であることを確認した (JCPDS 19-629)。

(2) FeO の合成

Fe と Fe_2O_3 をモル比 1 : 1 の割合で秤量し、 Fe_3O_4 の合成の場合と同じ熱処理を行って合成した。X 線回折により、得られた物質が FeO であることを確認した (JCPDS 6-615)。ただし、Fe-O 2 成分状態図⁽¹⁶⁾から分かるように、正確には少量の Fe を含む Fe_{1-x}O であった。

(3) MoO_2 の合成

Mo と MoO_3 をモル比 1 : 2 の割合で秤量し、この混合物を 1063 K で 216 ks (60 h)、ついで 1273 K で 345.6 ks (96 h) 熱処理した。X 線回折により、得られた物質が MoO_2 であることを確認した (JCPDS 5-452)。

(4) Fe_3Mo_2 の合成

Fe_3Mo_2 相は Fe_3Mo_2 から $\text{Fe}_3\text{Mo}_{2.26}$ の組成範囲にわたって存在する⁽¹⁷⁾。そこで、モル比 3 : 2 の割合で秤量した Fe と Mo から作製したアーク鋳塊を、1273 K で 345.6 ks (96 h) 均質化処理を行った。X 線回折により、得られた物質が Fe_3Mo_2 相であることを確認した (JCPDS 9-297)。

(5) FeMoO_4 の合成

Fe, Fe_2O_3 および MoO_3 をモル比 1 : 1 : 3 の割合で秤量し、この混合物に MoO_2 の合成の場合と同じ熱処理を行って合成した。X 線回折により、得られた物質が FeMoO_4 であることを確認した (JCPDS 22-1115)。

(6) Fe_2MoO_4 の合成

Fe, Fe_2O_3 および MoO_3 をモル比 4 : 1 : 3 の割合で秤量し、この混合物に FeMoO_4 の合成の場合と同じ熱処理を行って合成した。X 線回折により、得られた物質が Fe_2MoO_4 であることを確認した (JCPDS 25-1043)。

(7) $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の合成

Fe, Fe_2O_3 および MoO_3 をモル比 2 : 2 : 9 の割合で秤量し、この混合物に FeMoO_4 の合成の場合と同じ熱処理を行った。

得られた物質の X 線回折ピーク位置は, MaCarroll ら⁽¹⁸⁾ の測定した $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の格子定数 ($a=0.5782$ nm, $c=1.0046$ nm) から計算した回折ピーク位置に完全に一致した.

(8) $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の合成

Fe_2O_3 と MoO_3 をモル比 1:3 の割合で秤量し, この混合物に FeMoO_4 の合成の場合と同じ熱処理を行って合成した. X 線回折により, 得られた物質が $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ であることを確認した(JCPDS 31-642).

3. 試料の作製

試料は, 一次出発物質および 2 次出発物質を用いて, 2 次出発物質の合成の場合と同様に, 圧縮成形後石英管へ真空封入し, 熱処理したのち水中へ急冷して作製した. 後記の Table 1 に各試料の出発物質, 組成および熱処理条件を示す. なお, Table 1 の C~H と K~O の試料は, 1173 K, 1273 K, 1373 K あるいは 1473 K の各温度で, それぞれ 345.6 ks (96 h), また I, J, P は 1173 K のみで同時間, Q は 1173 K, 1227 K, 1232 K, あるいは 1236 K の各温度でそれぞれ同時間熱処理を行って作製した.

(1) FeMoO_3 の合成

I. で述べたように, Rusakov らは, FeMoO_3 の存在を報告しているが, Schmahl と Dillenburg の相関係図および Kleykamp と Schauer の相関係図には, その存在は示されていない. そこで, 本研究では, 1273 K および 1373 K でこの化合物の存在の有無を再確認するために, つぎのようにしてその合成を試みた. すなわち, Fe , Fe_2O_3 および MoO_2 をモル比 1:1:3 の割合で秤量し(すなわち, FeMoO_3 の組成になるように秤量した. この組成を, Fig. 1, Fig. 2-1, Fig. 2-2 に示すように, A と名付けることにする.), この混合物を 1063 K で 216 ks (60 h), ついで, 1273 K あるいは 1373 K でそれぞれ 345.6 ks (96 h) 熱処理した. 得られた物質を X 線回折で調べた.

(2) Fe_2Mo の合成

Fe と Mo をモル比 2:1 の割合で秤量し(すなわち, Fe_2Mo 組成になるように秤量しこの組成を B と名付けることにする.), この混合物を 1173 K で, 5184 ks (1440 h) 熱処理した. 得られた物質を X 線回折で調べた.

(3) Fe_3O_4 - Fe_2MoO_4 固溶体の合成

Fe_3O_4 および Fe_2MoO_4 の空間群は, ともに $\text{Fd}3\text{m}$ (227) であり, 格子定数はそれぞれ 0.83967 nm および 0.8509 nm であることから考えて, Fe_3O_4 と Fe_2MoO_4 は固溶体を形成する可能性が十分に考えられる. Schmahl と Dillenburg および Kleykamp と Schauer の相関係図によれば, Fe_3O_4 と Fe_2MoO_4 が固溶体を形成する. この事実を確認するために, Fig. 1, Fig. 2-1 および Fig. 2-2 に C で示した組成の試料を, モル比が 1:1 の Fe_3O_4 と Fe_2MoO_4 の混合物から作製した.

(4) 2 相平衡試料の作製

Fig. 1 の Schmahl と Dillenburg の相関係図に示されている (Fe_3O_4 - Fe_2MoO_4) 固溶体と $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の 2 相平衡, および (Fe_3O_4 - Fe_2MoO_4) 固溶体と Fe_{1-x}O 相の 2 相平衡を確認するために, Fig. 1 に D で示した組成の試料および Fig. 1, Fig. 2-1 および Fig. 2-2 に E で示した組成の試料を作製した. 組成 D

の試料は, モル比 1:5 の FeMoO_4 と Fe_2MoO_4 の混合物から, 組成 E の試料は, モル比 15:1 の FeMoO_4 と FeO の混合物から作製した.

(5) 3 相平衡試料の作製

まず, Fig. 1 の Fe_3O_4 - $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ - MoO_2 よりも高酸素領域の相関係を確認するために, Fig. 1 に F~J で示した組成の試料を作製した. 組成 F の試料はモル比 4:1 の MoO_2 と Fe_3O_4 から, 組成 G の試料はモル比 2:3 の MoO_2 と Fe_3O_4 から, 組成 H の試料はモル比 2:9 の MoO_2 と Fe_2O_3 から, 組成 I の試料はモル比 5:18 の $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ と $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ から, 組成 J の試料はモル比 15:8 の $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ と Fe_3O_4 から作製した.

つぎに, Fig. 2-1 および Fig. 2-2 の Fe_{1-x}O - Fe_2MoO_4 - $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ - MoO_2 よりも低酸素領域の相関係を確認するために, Fig. 1, Fig. 2-1 および Fig. 2-2 に K~P で示した組成の試料を作製した. 組成 K の試料はモル比 1:2 の Fe_3Mo_2 (60 mol% Fe-40 mol% Mo) と MoO_2 から, 組成 L の試料はモル比 7:10 の Fe_3Mo_2 と FeMoO_4 から, 組成 M の試料はモル比 3:2 の Fe_3Mo_2 と Fe_3O_4 から, 組成 N の試料は, モル比 2:15 の Fe_3Mo_2 と MoO_2 から, 組成 O の試料はモル比 3:11 の Fe_3Mo_2 と Fe_3O_4 から, 組成 P の試料は, モル比 2:3 の Fe_3Mo_2 と Fe_3O_4 から作製した.

Kleykamp と Schauer の相関係図 Fig. 2-1 と Fig. 2-2 によれば, 1173 K での $\alpha\text{Fe}(\text{Mo})$ - Fe_3Mo_2 - $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の 3 相平衡は 1273 K では $\alpha\text{Fe}(\text{Mo})$ - Fe_3Mo_2 - Fe_2MoO_4 の 3 相平衡に変わる. すなわち, 1173 K と 1273 K の間に自由度零の 4 相平衡が存在することになる. そこで, この平衡関係が変わる温度を正確に知るために, Fig. 1, Fig. 2-1 および Fig. 2-2 に Q で示した組成の試料を, モル比 39:11:25 の Fe , Mo , MoO_3 から作製した. 組成 Q を組成 L よりも高酸素側にした理由は, $\alpha\text{Fe}(\text{Mo})$ と Fe_3Mo_2 の X 線回折の主ピーク位置が接近している. 主として Fe_2MoO_4 と $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の検出によって相関係が変化する温度を求めることにしたためである.

なお, 温度の制御および測定には金およびアルミニウムの融点で検定した Pt-PtRh 熱電対を用いた.

4. X 線回折

得られた各試料の構成物質を同定するために, X 線回折を行った. X 線回折には, 黒鉛湾曲結晶モノクロメータを用いて単色化した CuK_α 線を用いた.

5. 起電力測定

$\alpha\text{Fe}(\text{Mo})$ - Fe_3Mo_2 - $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 3 相平衡が $\alpha\text{Fe}(\text{Mo})$ - Fe_3Mo_2 - Fe_2MoO_4 3 相平衡に変わる温度を, X 線回折に加えて, 固体電解質を用いる電池の起電力測定によっても調べた. 起電力測定に用いた装置は前報⁽⁹⁾に詳述した装置を用いた.

III. 結果と考察

II. 3.(1)~3.(5)に記述したようにして作製した組成 A~Q の各試料の出発物質, 組成, 熱処理条件および X 線回折の結果を Table 1 に纏めて示す. なお, Table 1 の同定相の箇所では “not identified” と記した意味は, その熱処理温度で試料が溶

Table 1 Phases identified by X-ray diffraction.

Composition		Starting substances	Temp. of heat treatment	Phases identified after heat-treatment
Figs. 1 and 2	Fe : Mo : O			
A	16.7 : 16.7 : 66.7	Fe, Fe ₂ O ₃ , MoO ₂	1273 K 1373 K	Fe ₂ MoO ₄ , Fe ₂ Mo ₃ O ₈ Fe ₂ MoO ₄ , Fe ₂ Mo ₃ O ₈
B	66.7 : 33.3 : 0	Fe, Mo	1173 K	α Fe(Mo), Fe ₃ Mo ₂
C	35.7 : 7.2 : 57.1	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ MoO ₄	1173 K 1273 K 1373 K 1473 K	Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ MoO ₄ solid solution Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ MoO ₄ solid solution Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ MoO ₄ solid solution Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ MoO ₄ solid solution
D	27 : 15 : 58	FeMoO ₄ , Fe ₂ MoO ₄	1173 K 1273 K 1373 K 1473 K	Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ MoO ₄ solid solution, Fe ₂ Mo ₃ O ₈ Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ MoO ₄ solid solution, Fe ₂ Mo ₃ O ₈ Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ MoO ₄ solid solution, Fe ₂ Mo ₃ O ₈ not identified
E	44 : 3 : 53	FeMoO ₄ , FeO	1173 K 1273 K 1373 K 1473 K	Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ MoO ₄ solid solution, Fe _{1-x} O Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ MoO ₄ solid solution, Fe _{1-x} O Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ MoO ₄ solid solution, Fe _{1-x} O not identified
F	11 : 25 : 64	MoO ₂ , Fe ₃ O ₄	1173 K 1273 K 1373 K 1473 K	FeMoO ₄ , Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , MoO ₂ FeMoO ₄ , Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , MoO ₂ FeMoO ₄ , Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , MoO ₂ not identified
G	22 : 17 : 61	MoO ₂ , Fe ₃ O ₄	1173 K 1273 K 1373 K 1473 K	FeMoO ₄ , Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₃ O ₄ FeMoO ₄ , Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₃ O ₄ FeMoO ₄ , Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₃ O ₄ not identified
H	35 : 4 : 61	MoO ₂ , Fe ₂ O ₃	1173 K 1273 K 1373 K 1473 K	FeMoO ₄ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ FeMoO ₄ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ FeMoO ₄ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ not identified
I	12 : 19 : 69	Fe ₂ Mo ₃ O ₈ Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂	1173 K	FeMoO ₄ , Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂ , MoO ₂
J	22 : 12 : 66	Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂ , Fe ₃ O ₄	1173 K	FeMoO ₄ , Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂ , Fe ₂ O ₃
K	27 : 36 : 36	Fe ₃ Mo ₂ , MoO ₂	1173 K 1273 K 1373 K 1473 K	Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₃ Mo ₂ , Mo Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₃ Mo ₂ , Mo Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₃ Mo ₂ , Mo not identified
L	33 : 25 : 42	Fe ₃ Mo ₂ , FeMoO ₄	1173 K 1273 K 1373 K 1473 K	Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₃ Mo ₂ , α Fe(Mo) Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₃ Mo ₂ , α Fe(Mo) Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₃ Mo ₂ , α Fe(Mo) Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₃ Mo ₂ , α Fe(Mo)
M	51 : 21 : 28	Fe ₃ Mo ₂ , Fe ₃ O ₄	1173 K 1273 K 1373 K 1473 K	Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₃ Mo ₂ , α Fe(Mo) Fe ₂ MoO ₄ , Fe ₃ Mo ₂ , α Fe(Mo) Fe ₂ MoO ₄ , Fe ₃ Mo ₂ , α Fe(Mo) Fe ₂ MoO ₄ , Fe ₃ Mo ₂ , α Fe(Mo)
N	11 : 35 : 54	Fe ₃ Mo ₂ , MoO ₂	1173 K 1273 K 1373 K 1473 K	Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , MoO ₂ , Mo Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , MoO ₂ , Mo Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , MoO ₂ , Mo Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , MoO ₂ , Mo
O	46 : 6 : 48	Fe ₃ Mo ₂ , Fe ₃ O ₄	1173 K 1273 K 1373 K 1473 K	Fe ₂ MoO ₄ , Fe _{1-x} O, α Fe Fe ₂ MoO ₄ , Fe _{1-x} O, α Fe Fe ₂ MoO ₄ , Fe _{1-x} O, α Fe Fe ₂ MoO ₄ , Fe _{1-x} O, α Fe
P	48 : 13 : 39	Fe ₃ Mo ₂ , Fe ₃ O ₄	1173 K	Fe ₂ MoO ₄ , Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , α Fe(Mo)
Q	26 : 24 : 50	Fe, Mo, MoO ₃	1173 K 1227 K 1232 K 1236 K	Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₃ Mo ₂ , α Fe(Mo) Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₃ Mo ₂ , α Fe(Mo) Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₃ Mo ₂ , α Fe(Mo) Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Fe ₂ MoO ₄ , Fe ₃ Mo ₂

融したため、X 線回折を行わなかったことを示す。

1. FeMoO₃ の存在の有無について

II.3.(1)で述べたようにして FeMoO₃ の合成を試みた。得られた物質を X 線回折で調べたところ、構成物質は、1273 K および 1373 K とともに Fe₂MoO₄ と Fe₂Mo₃O₈ の混合物であった (Table 1 の A)。したがって、Rusakov らが報告している FeMoO₃ は 1273 K 付近の温度では存在しないと考える。この結論は、Schmahl と Dillenburg および Kleykamp と Schauer の相図と一致した。なお、JCPDS 19-611 には FeMoO₃ のデータとして Rusakov らの測定結果が記載されているが、これは McCarroll らの Fe₂Mo₃O₈ の格子定数から計算した回折線の位置と完全に一致する。

Rezukina と Kashina⁽¹⁹⁾は、FeMoO₃ が存在するとして、酸化物固体電解質を用いた電池を構成し、1160 K から 1366 K の温度範囲で Fe₂Mo, Fe₃Mo₂ および FeMoO₃ の標準生成ギブスエネルギー、エンタルピーおよびエントロピーを測定したが、本研究で明らかにした事実から考えて、彼らの電池構成は誤りであるとする。

2. Fe₂Mo 相の存在について

2 元合金状態図集⁽²⁰⁾によれば、Fe₂Mo 相 (λ 相) は、包析反応 (peritectoid reaction) により、1200 K で生成することになっている。しかしながら、この温度に関しては議論があるところであり、Shina ら⁽²¹⁾によれば、1223 K である。一方、Heijwegen と Rieck⁽²²⁾は、93.9 mol% Fe-Mo 合金と Mo の拡散対を 1173 K で 5788.8 ks (1608 h) 熱処理しても、 λ 相の生成は認められなかったと報告している。Kleykamp と Schauer は Fe 粉と Mo 粉の圧縮成形体 (67 mol% Fe-33 mol% Mo) を 1173 K で 3283.2 ks (912 h) 熱処理したが、 λ 相を確認できなかったと報告している。著者らも Fe 粉と Mo 粉の圧縮成形体 (66.7 mol% Fe-33.3 mol% Mo) を、II.3.(2)で述べたように、1173 K で、Kleykamp と Schauer よりもさらに長時間の 5184 ks (1440 h) 熱処理したが、X 線回折では、 α Fe(Mo) 相と Fe₃Mo₂ のみが検出され (Table 1 の B)、 λ 相を検出できなかった。一方、Miyazaki ら⁽²³⁾は電子顕微鏡を用いてより低温である 850 K で λ 相の存在を報告している。これらの事実から考えて、 λ 相が生成する包析反応温度は 1173 K よりも低温であると推定される。したがって、本研究で調べた温度範囲、すなわち 1173 K から 1473 K では、Fe₂Mo 相 (λ 相) の関与する関係係はないと判断した。

3. Fe₃O₄-Fe₂MoO₄ 固溶体の確認

II.3.(3)で記述したようにして合成した組成 C の試料を X 線回折で同定した。X 線回折ピーク位置が Fe₃O₄ と Fe₂MoO₄ の中間位置を示したことから判断して、各温度で熱処理して得られた物質が Fe₃O₄ と Fe₂MoO₄ 固溶体であることを確認した。したがって、Schmahl と Dillenburg および Kleykamp と Schauer の関係係図に示されているように、Fe₃O₄ と Fe₂MoO₄ とが固溶体を形成することを確認できた。Schmahl と Dillenburg は Fe₃O₄ と Fe₂MoO₄ の間の全組成範囲にわたって固溶体を形成するとしている。また、Katsura ら⁽²⁴⁾

は 1500 K で FeO-Fe₃O₄-Fe₂MoO₄ 系を研究し、Fe₃O₄ と Fe₂MoO₄ の間の全組成範囲にわたって固溶体を形成すると報告している。Kleykamp と Schauer は、彼らの提示した関係係図 (Fig. 2-1, Fig. 2-2) から見て、部分的な固溶体を考えているが、彼らは Fe₃O₄ と Fe₂MoO₄ の間の固溶体形成について直接研究していない。温度が低下するにしたがって、固溶体領域が狭くなって行く可能性は考えられるが、1173 K においても、なお Fe₃O₄ と Fe₂MoO₄ の間の全組成範囲にわたって固溶体を形成するかどうかについては、本研究の目的上特に必要ではないので、Schmahl と Dillenburg の結果を採用することにした。

4. 2 相平衡の確認

II.3.(4)で記述したようにして合成した組成 D の試料を X 線回折で同定した。X 線回折図形から判断して、各温度で熱処理して得られた物質が、(Fe₃O₄-Fe₂MoO₄) 固溶体と Fe₂Mo₃O₈ との 2 相平衡であることを確認した (Table 1 の D)。

また、組成 E の試料を X 線回折で同定した。X 線回折図形から判断して、各温度で熱処理して得られた物質が、(Fe₃O₄-Fe₂MoO₄) 固溶体と Fe_{1-x}O 相との 2 相平衡であることを確認した (Table 1 の E)。

5. 関係係図の作成

Table 1 の結果に基づいて、1173 K, 1273 K, 1373 K, および 1473 K の各温度で、Fe-Mo-O 系の固相の関係係図を作成した。その結果をそれぞれ Fig. 3-1, Fig. 3-2, Fig. 3-3 および Fig. 3-4 に示す。なお、Mo が固溶した Fe 相 (図では α Fe および γ Fe と記述した) の組成範囲および Fe が固溶した Mo 側固溶体の組成範囲については、状態図集⁽¹⁷⁾を参照した。

本研究の結果、Schmahl と Dillenburg の報告にある FeMoO₄-Fe₂Mo₃O₁₂-MoO₃ の 3 相平衡は誤りであり、1173 K においては FeMoO₄-Fe₂Mo₃O₁₂-MoO₂ の 3 相平衡が正しいことが分かった。また、1173 K での Fe-Mo 2 成分系と平衡する酸化物相については、Schmahl と Dillenburg が示した関係係は誤りであり、Kleykamp と Schauer の関係係が正しいことが分かった。また、1273~1473 K における Fe-Mo 2 成分系と平衡する酸化物相については、Kleykamp と Schauer の提示した 1273 K における関係係と本質的には一致した。

Kleykamp と Schauer の研究および本研究で明らかになったように、1173 K と 1273 K の間で、低温での α Fe(Mo)-Fe₃Mo₂-Fe₂Mo₃O₈ の 3 相平衡は高温での α Fe(Mo)-Fe₃Mo₂-Fe₂MoO₄ の 3 相平衡に変わる。この温度は、Table 1 の組成 Q の試料の X 線回折結果から、温度 1227 K と 1232 K の間にあると考えられる。

この結論を確認するために、電池

の起電力を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。最小 2 乗法を適用して求めた起電力対温度直線は、低温側では、

$$E/V = 1.4645 - 4.427 \times 10^{-4} (T/K) \pm 4 \times 10^{-4}$$

であり、高温側では

$$E/V = 1.4296 - 4.144 \times 10^{-4} (T/K) \pm 4 \times 10^{-4}$$

であった。上記 2 直線の交点の温度は、1233.2 K であった。

この温度は X 線回折で求めた 1227 K と 1232 K の間に入って

Fig. 3-1 Phase relationships in the Fe-Mo-O system at 1173 K.

Fig. 3-3 Phase relationships in the Fe-Mo-O system at 1373 K.

Fig. 3-2 Phase relationships in the Fe-Mo-O system at 1273 K.

Fig. 3-4 Phase relationships in the Fe-Mo-O system at 1473 K.

いないが、これは誤差範囲とみなしてよいであろう。Δ*G*と起電力 *E* の間には、 $\Delta G = -nFE$ の関係があるので、この交点温度で、電池反応が、低温での

から、高温での

に変化すると解釈するのが妥当である。すなわち、交点温度では、自由度零である

の 4 相平衡が成立するものと解釈できる。したがって、X 線回折と起電力測定の結果を総合して、4 相平衡温度を 1230 ± 4 K と決定した。

本研究で Fe-Mo-O 系の相関係が 1173~1473 K の温度範囲で明らかになったことにより、固体電解質を用いる起電力法を用いて、上記温度範囲での $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 、 Fe_2MoO_4 および FeMoO_4 の標準生成 Gibbs エネルギーならびに Fe_3Mo_2 の混合の Gibbs エネルギーの測定が可能になり、さらに、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 、 Fe_2MoO_4 のそれらが分かることにより、Fe 側固溶体の混合の Gibbs エネルギーの直接測定が可能になる。これら熱力学量の測定結果については、別途報告する予定である。

Fig. 4 EMF of the cell: Pt, sample M | ZrO_2 (8 mol% Y_2O_3) | O_2 on air, Pt.

N. 結 言

Fe-Mo 系および Fe-Mo-O 系の熱力学諸量を固体電解質を用いる起電力法で測定するのに必要な Fe-Mo-O 系の固相における相関係を 1173 K から 1473 K の温度範囲で明らかにした。低温での $\alpha\text{Fe}(\text{Mo})\text{-Fe}_3\text{Mo}_2\text{-Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の 3 相平衡は、温度 $1230 \text{ K} \pm 4 \text{ K}$ で、 $\alpha\text{Fe}(\text{Mo})\text{-Fe}_3\text{Mo}_2\text{-Fe}_2\text{Mo}_4\text{O}_4$ の 3 相平衡に変化することが分かった。1273 K 付近の温度では FeMoO_3 は存在しないことが分かった。 $\text{FeMoO}_4\text{-Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{-MoO}_3$ の 3 相平衡は誤りであり、1173 K においては $\text{FeMoO}_4\text{-Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

MoO_2 の 3 相平衡が正しいことが分かった。

文 献

- (1) 大森慎一郎, 橋本雅彦: 粉体および粉末冶金, **20**(1973), 80.
- (2) 大森慎一郎, 橋本雅彦: 日本金属学会誌, **40**(1976), 601.
- (3) S. Omori and J. Moriyama: Trans JIM, **21**(1980), 790.
- (4) 大森慎一郎, 橋本雅彦, 香山澁一郎: 日本金属学会誌, **46**(1982), 760.
- (5) 大森慎一郎, 橋本雅彦, 香山澁一郎: 高温学会誌, **7**(1981), 204.
- (6) 大森慎一郎, 橋本雅彦, 香山澁一郎: 日本金属学会誌, **45**(1981), 1107.
- (7) 大森慎一郎, 橋本雅彦, 香山澁一郎: 高温学会誌, **8**(1982), 221.
- (8) 香山澁一郎, 橋本雅彦: 日本金属学会誌, **53**(1989), 1129.
- (9) 香山澁一郎, 橋本雅彦, 鈴木建次, 亀山修司: 日本金属学会誌, **53**(1989), 183.
- (10) 香山澁一郎, 橋本雅彦, 鈴木建次, 松尾英樹: 粉体および粉末冶金, **36**(1989), 926.
- (11) 香山澁一郎: 日本金属学会誌, **57**(1993), 154; K. Koyama: Materials Trans. JIM, **35**(1994), 346.
- (12) 香山澁一郎, 原田智裕: 粉体および粉末冶金, **40**(1993), 223.
- (13) N. G. Schmahl and H. Dillenburg: Z. Phys. Chem., (Frankfurt am Main), **77**[1-6] (1972), 113.
- (14) H. Kleykamp and V. Schauer: J. Less Common Met., **81**(1981), 229.
- (15) L. N. Rusakov, I. A. Novokhatskii, L. M. Lenev and Savinskaya: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **161**(1965), 410.
- (16) O. Kubaschewskii: *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Verlag Stahleisen m. b. H. (1982), Dusseldorf, 80.
- (17) O. Kubaschewskii: *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Verlag Stahleisen m. b. H. (1982), Dusseldorf, 65.
- (18) W. H. McCarroll, L. Katz and R. Ward: J. Am. Chem. Soc., **79**(1957), 5410.
- (19) T. N. Rezukina and T. A. Kashina: J. Chem. Thermodyn., **10**(1978), 279.
- (20) *Binary Alloy Phase Diagrams*, Ed. by T. B. Massalski et al., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, (1986), 1080.
- (21) A. K. Shina, R. A. Buckley and W. Hume-Rothery: J. Iron Steel Inst., London, **205**(1967), 191.
- (22) C. P. Heijwegen and G. D. Rieck: J. Less-Common Met., **37**(1974), 115.
- (23) T. Miyazaki, S. Takagishi, H. Mori and T. Kozakai: Acta Met., **28**(1980), 1143.
- (24) T. Katsura, M. Wakihara, S. Hara and T. Sugihara: J. Solid State Chem., **13**(1975), 107.