

## 論 文

UDC 669.15'28 : 541.127 : 543.51

## クヌーゼンセル-質量分析法による Fe-Mo 合金の活量測定\*

一瀬 英爾\*\*・円尾 俊明\*\*\*・佐生 博保\*\*\*\*

上島 良之\*\*\*\*\*・盛 利貞\*\*

## Knudsen Cell-Mass Spectrometric Determination of Activities in Fe-Mo Alloys

Eiji ICHISE, Toshiaki MARUO, Hiroyasu SASHO,  
Yoshiyuki UESHIMA, and Toshisada MORI

## Synopsis:

The ion intensities of iron in Fe-Mo alloys have been measured at 1823K over the whole range of composition by the Knudsen cell-mass spectrometric method, and the activities of iron and molybdenum in this binary system were determined. In this method silver or iron was used as the internal standard substance to cancel the constants which are intrinsic in the measurement and can not be determined. The activity coefficients of molybdenum and iron in the infinitely dilute solutions are as follows:

$$\gamma_{\text{Mo}(s)}^{\circ} = 1.54 \begin{pmatrix} +0.32 \\ -0.26 \end{pmatrix}, \gamma_{\text{Mo}(l)}^{\circ} = 0.70 \begin{pmatrix} +0.39 \\ -0.37 \end{pmatrix} \text{ and } \gamma_{\text{Fe}(l)}^{\circ} = 6.0 (\pm 1.1)$$

The first and second order interaction parameters of molybdenum in liquid iron,  $\epsilon_{\text{Mo}}^{(\text{Mo})}$  and  $\epsilon_{\text{Mo}}^{(\text{Mo})^2}$  in atomic fraction unit and  $e_{\text{Mo}}^{(\text{Mo})}$  and  $e_{\text{Mo}}^{(\text{Mo})^2}$  in weight percent unit are represented as follows:

$$\epsilon_{\text{Mo}}^{(\text{Mo})} = 4.1 (\pm 1.4), \epsilon_{\text{Mo}}^{(\text{Mo})^2} = -11.0 (\pm 4.1) \text{ and } e_{\text{Mo}}^{(\text{Mo})} = 1.21 \times 10^{-2} (\pm 0.35 \times 10^{-2}), e_{\text{Mo}}^{(\text{Mo})^2} = -1.1 \times 10^{-4} (\pm 0.8 \times 10^{-4}).$$

Furthermore, the heat of sublimation at 298K and fusion of pure iron have been determined by the second law method as follows:

$$\Delta H^{\circ}(\alpha)_{298} = 414 \text{ kJ/g-atm} \\ \Delta H_{\text{f}}^{\circ} = 15.1 \text{ kJ/g-atm.}$$

## 1. 緒 言

Fe-Mo 合金の高温における熱力学的挙動はいまだにほとんど知られていない。わずかに Mo 低濃度域における混合熱の測定<sup>1)</sup> および原子間相互作用から活量係数を理論的に推定した報告<sup>2)</sup> などがあるのみである。筆者らはクヌーゼンセル-質量分析計を用いてこの系の全濃度域における活量を 1823°K で測定したのでその結果を報告する。

クヌーゼンセル-質量分析法において、温度  $T(^{\circ}\text{K})$  におけるセル内の成分  $i$  の分圧  $P_i$  とイオン強度  $I^{\dagger}$  との間には次の関係式がある。

$$P_i = KI^{\dagger}T/\eta_i\sigma_i\beta_i \cdots \cdots \cdots (1)$$

ここで  $\sigma_i$  は  $i$  のイオン化断面積、 $\beta_i$  は検出器感度、 $\eta_i$  は同位元素存在比であり、 $K$  はセルとイオン源とに関する幾何学的因子を含む定数である。(1) 式を用いて  $P_i$  を決定するには  $K$  の値が必要となるが、この値は実験ごとに変化する可能性があり、これを求めることは理論的にも実験的にも困難である。

活量測定の場合には純粋物質  $i$  のイオン強度測定実験と合金中の  $i$  のイオン強度測定実験を交互に繰り返し行い  $K$  の変動のない所で両者の比を取る方法<sup>3)</sup> や二室クヌーゼンセル法<sup>4)</sup>、三室クヌーゼンセル法<sup>5)</sup>、イオン強度比法<sup>6)</sup>、被測定試料に対して不活性な標準物質を試料とともにセルに入れ、両者のイオン強度を同時に測定する内部標準法<sup>6)</sup>や変形 Gibbs-Duhem 法<sup>7)</sup> などが使用されて

\* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 11 月 13 日受付 (Received Nov. 13, 1978)

\*\* 京都大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University)

\*\*\* 京都大学大学院(現: (株)日本製鋼所) (Graduate School, Kyoto University, Now The Japan Steel Works Ltd.)

\*\*\*\* 京都大学大学院(現: (株)安田鉄工所) (Graduate School, Kyoto University, Now Yasuda Tekkosho Ltd.)

\*\*\*\*\* 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)

いる。

とくに変形 Gibbs-Duhem 法は鉄合金の活量測定で広く用いられているが、この方法は合金を構成する両成分の蒸気圧が十分高く、両成分のイオン強度が全組成範囲にわたって測定可能な合金系にのみ適用することができる。

Mo のような耐火金属は蒸気圧が非常に低く、2000 °K においても約  $3 \times 10^{-10}$  atm であり、Fe-Mo 合金系は変形 Gibbs-Duhem 法で活量測定を行うことはできない。

筆者らはこのような場合に適用できる方法を考案した。この方法は原理的には内部標準法の変形である。内部標準法は標準となる物質を試料とともにセルに装入し、両者のイオン強度を同時に測定し、その比をとることにより、実験的に決定することのできない  $K$  の他に  $\eta_i$ ,  $\sigma_i$ ,  $\beta_i$  を消去する方法である。内部標準法が合金の、特に鉄合金の活量測定に用いられないのは、高温での使用にたえる適当な標準物質が見つからないためである。

そこで筆者らは、標準物質のイオン強度を低温で測定し、ついで高温で合金系の測定を行うことを考えた。SAITO ら<sup>8)</sup>は、Fe-P 合金と平衡する P,  $P_2$  の解離平衡定数を決定するために、未定定数  $K$  の消去に必要な標準物質として Pb を用い、低温で Pb, 高温で Fe-P 合金のイオン強度を測定する方法を用いている。しかし、この方法は、 $\sigma$ ,  $\beta$ ,  $\eta$  などを文献値あるいは適当な仮定により決定した点で、筆者らの方法と異なっている。また、筆者らは、標準物質として、Fe-Mo 合金が測定温度付近で均一液体になる合金組成では溶融前の純鉄を、それ以外の組成では純鉄とほとんど溶解度のない Ag を用いた。この方法は、内部標準法のような同時測定でない点に問題が残るが、十分精度のよい測定が可能であることが明らかとなった。

また、純鉄に関する実験から  $\gamma \rightleftharpoons \delta$  変態点および溶融点を利用して第 2 法則法により  $\delta$  鉄の昇華熱および溶鉄の蒸発熱を測定した。

以下、これらの結果について述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置

日立 RM6K クヌーゼンセル型質量分析計を使用した。装置の詳細はすでに報告した<sup>9)10)</sup>ので、ここでは省略する。内径 9 mm, 高さ 11 mm, オリフィス径 0.5 mm の  $Al_2O_3$  製クヌーゼンセルを使用した。

### 2.2 試料

使用した純鉄の化学組成は次のとおりである。C ; 0.002, Si ; <0.005, Mn ; <0.001, P ; 0.005, S ; 0.005, Cu ; 0.005, Ni ; 0.004, Cr ; 0.003, Co ; 0.013, Ti ; 0.003, V ; <0.001, Al ; 0.003, O ; 0.0042, N ; 0.0017 (wt%)。Mo の純度は 99.97 wt% である。低 Mo 合金ではこれらの金属をそれぞれ所定量セルに装入し、イオン強度の測定を行いつつ加熱溶融合金化した。高 Mo 合金の場合は、あらかじめ所定組成の Fe-Mo 合金を真空アーク炉\*あるいは浮揚溶解炉(1 atm の He 中)にて溶製し試料とした。

試料の装入量は、いずれの場合も約 2~3 g である。セル内で試料を溶製した場合は装入重量と実験後の重量との差が数 mg 以内であつたので装入量からの計算値を、試料組成とした。あらかじめ合金を溶製したものについては、Mo の濃度を原子吸光分析により定量した。すなわち、JISG 1257-1975 に準じたが、分析試料液中の共存成分である Fe の濃度をほぼ一定に調整した点だが、JIS 法と異なっている。Fe の濃度を一定にすると、Mo の検量線は 50  $\mu$ g/ml の Mo 濃度まで直線性が保てることを確認した。実際の分析では、分析試料を 0.1 g 採取して 50  $\mu$ g/ml の試料溶液を作り、さらに純 Fe 溶液を加え試料溶液中の Fe 濃度を約 50  $\mu$ g/ml に調整した後、検量線法により Mo 濃度を求めた。同一試料につき、4 回分析を行いその平均値を試料の組成とした。このようにして求めた分析組成の精度は、標準偏差で  $\pm 0.5\%$  であつた。なお、使用した装置は、日本ジャーナルアッシュ社製 AA-780 原子吸光分光分析器である。

### 2.3 活量測定方法

本研究においては、Fe-Mo 合金の Mo 濃度の高低に応じて次のような二通りの方法で活量を測定した。

#### 2.3.1 低 Mo 合金

Mo 濃度が、原子分率  $x_{Mo}=0.35$  以下の試料は、あらかじめ合金化せずに、Mo と Fe とをそれぞれ所定量(合計約 2 g) Fig. 1 に示したように Mo を下に Fe を上にしてセルに装入する。こうして加熱しつつ  $I_{Fe}^*$  を測定する。Fe の溶融点近くまでは、Fe と Mo の合金化は起こらず、得られる Fe のイオン強度  $I_{Fe}^*$  は固体純鉄の蒸気によるものである。1570~1720 °K の温度範囲で数点  $I_{Fe}^*$  を測定する。さらに温度を上げ Fe を溶融すると Mo との合金化が起こり、1~1.5 h で均一な合金が得られる。この時、一定温度でのイオン強度が安定

\* 株式会社神戸製鋼所浅田研究所で、溶製していただいた。同所の御好意に感謝します。

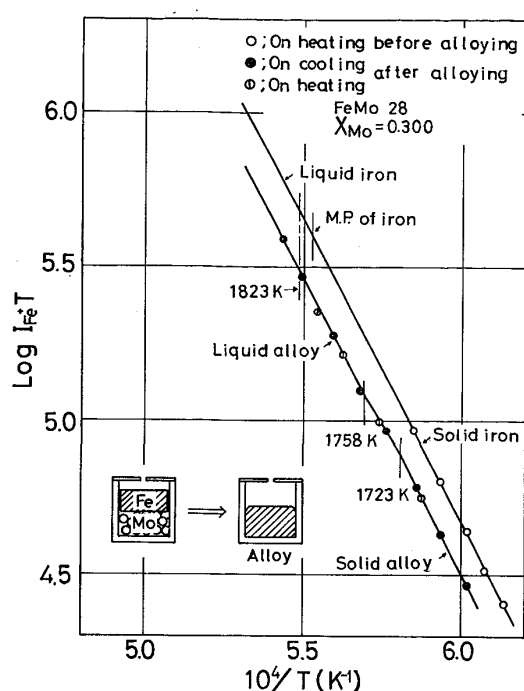


Fig. 1. Procedure for the determination of the activity of Fe in low Mo concentration range.

することによって合金化の完了が確認できる。これ以後得られる  $I_{Fe}^{\circ}$  は、Fe-Mo 合金中の Fe のイオン強度で、これを  $I_{Fe}^{\circ}(\text{alloy})$  とする。一方、先に得られた固体純鉄のイオン強度を用いて  $\log(I_{Fe}^{\circ} \cdot T)$  と  $1/T$  との間に直線関係を仮定し、Fe の昇華熱および蒸発熱を用いて所定温度における純鉄のイオン強度を計算する。すなわち、1570~1720°K で固体純鉄から得られた測定点を通り本実験と同様にして別途 (3.1 参照) に求めた Fe の昇華熱 392 kJ/g-atm に相当する勾配の直線を溶融点まで引く。1665°K での、 $A_4$  変態熱は 837 J/g-atm<sup>11)</sup> であり、この  $A_4$  変態熱による変態温度上下での  $\log IT$  の  $1/T$  に対して引いた直線の傾きの変化は 1 回の実験における測定誤差  $\pm 4$  kJ/g-atm から考えて無視できる。ついで溶融点を通り鉄の蒸発熱 (3.1 参照) 377 kJ/g-atm に相当する勾配を持った直線を図のように引き溶融純鉄のイオン強度を求めた。これを  $I_{Fe}^{\circ}(\text{extrapolated})$  とする。このようにして同一セル、同一条件で純鉄および Fe-Mo 合金のイオン強度が得られた。

(1) 式より活量測定温度  $T$  (1823°K) において、合金からの Fe の分圧  $P_{Fe}(\text{alloy})$  は

$$P_{Fe}(\text{alloy}) = K I_{Fe}^{\circ}(\text{alloy}) T / \eta_{Fe} \sigma_{Fe} \beta_{Fe} \dots (2)$$

同温度における純鉄の蒸気圧  $P_{Fe}^{\circ}$  は

$$P_{Fe}^{\circ} = K I_{Fe}^{\circ}(\text{extrapolated}) T / \eta_{Fe} \sigma_{Fe} \beta_{Fe} \dots (3)$$

で与えられる。したがって、合金中の Fe の活量  $a_{Fe}$  は

$$a_{Fe} \equiv P_{Fe}(\text{alloy}) / P_{Fe}^{\circ} = I_{Fe}^{\circ}(\text{alloy}) / I_{Fe}^{\circ}(\text{extrapolated}) \dots (4)$$

で与えられる。この方法を例示したのが Fig. 1 である。この測定方法による実験を Fe-Mo 実験と呼ぶ。

### 2.3.2 高 Mo 合金

Mo 濃度が  $x_{Mo} = 0.35$  以上の合金では、測定温度近傍で固相を生じるため上述のような方法で均一な合金試料を得ることは困難である。そこであらかじめ所定組成の合金を溶製して試料とした。この場合は、次のような方法で活量測定を行った。

まず最初に Fig. 2 に示すようにセルに純鉄を入れその上に Ag 箔をのせ Ag の溶融点付近の温度で Ag のイオン強度  $I_{Ag}^{\circ}$  を測定し、次に温度を上げて Ag を蒸発揮散させ活量測定温度域で  $I_{Fe}^{\circ}$  を測定する。あるいは、Fe の溶融点 (1809°K) における  $I_{Fe}^{\circ}$  を測定し蒸発熱の値を利用して 1823°K における  $I_{Fe}^{\circ}$  を求める。この実験を Ag-Fe 実験と呼ぶ。この測定結果を  $\log I + T$  対  $1/T$  図に示したのが Fig. 2 である。

$I_{Ag}^{\circ}$  測定温度域で、任意の温度  $T_{Ag}$  を選び、Fe の活量測定温度を  $T_{Fe}$  (1823°K) とすると、 $T_{Ag}$  における  $I_{Ag}^{\circ}$  と  $T_{Ag}$  との積と  $T_{Fe}$  における  $I_{Fe}^{\circ}$  と  $T_{Fe}$  との積の比  $\lambda$  はセルによらずほぼ一定であることを確認した。すなわち、

$$I_{Fe}^{\circ} T_{Fe} / I_{Ag}^{\circ} T_{Ag} = \lambda = \text{const.} \dots (5)$$

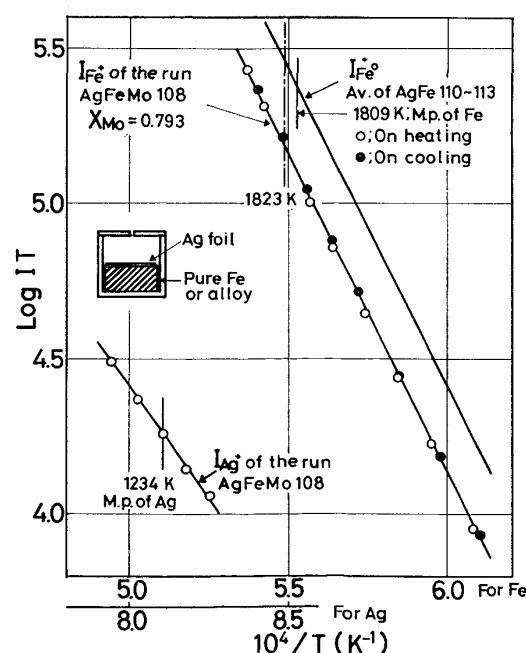


Fig. 2. Procedure for the determination of the activity of Fe by using Ag standard in high Mo concentration range.

次に、同様の測定を Fe-Mo 合金試料および Ag 箔を用いて行う。これを Ag-Fe-Mo 実験と呼ぶ。Ag-Fe-Mo 実験で  $T_{Ag}$  および  $T_{Fe}$  で得られる各イオン強度をそれぞれ  $I_{Ag}^+$  および  $I_{Fe}^+(\text{alloy})$  とすると、活量  $a_{Fe}$  は次式で得られる。まず

$$a_{Fe} \equiv P_{Fe(\text{alloy})}/P_{Fe^0} = \frac{P_{Fe(\text{alloy})}/P_{Ag}}{P_{Fe^0}/P_{Ag}} \dots\dots\dots (6)$$

とおく。ここで、 $P_{Ag}$  は  $T_{Ag}$  における Ag の蒸気圧である。

(1)式より

$$a_{Fe} = \frac{\frac{K' I_{Fe}^+(\text{alloy}) T_{Fe}}{\eta_{Fe} \sigma_{Fe} \beta_{Fe}}}{\frac{K I_{Ag}^+ T_{Ag}}{\eta_{Ag} \sigma_{Ag} \beta_{Ag}}} \dots\dots\dots (7)$$

$$= \frac{I_{Fe(\text{alloy})} T_{Fe} / I_{Ag}^+ T_{Ag}}{\lambda} \dots\dots\dots (8)$$

ここでは、(1)式の  $K$  の値が Ag-Fe 実験と Ag-Fe-Mo 実験とで異なることを示すために  $K$  および  $K'$  を用いて区別した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 $\delta$ 鉄の昇華熱 $\Delta H^s(\delta)$ および溶鉄の蒸発熱 $\Delta H^v$

Gibbs-Helmholtz 式および(1)式より

$$\Delta H^0 = -Rd(\ln P)/d(1/T) \\ = -Rd\{\ln(I_{Fe^0}^+ T)\}/d(1/T) \dots\dots\dots (9)$$

であるから、純鉄についてイオン強度  $I_{Fe^0}^+$  の測定実験を行い  $\log I_{Fe^0}^+ T$  対  $1/T$  の関係を求め、その勾配から  $\Delta H^v$  および  $\Delta H^s$  を求めることができる。

連続的な昇温あるいは降温に際して、 $I_{Fe^0}^+$  の値の停滞、あるいは戻り(過冷現象)によつて、 $A_4$  変態点や溶融点(凝固点)を確認することができる。その一例を Fig. 3 に示す。このときのイオン強度をそれぞれ  $I_{Fe^0}^+(\text{A}_4)$   $I_{Fe^0}^+(\text{m})$  とすると、この間の、すなわち  $\delta$  鉄の昇華熱  $\Delta H^s(\delta)$  を一定として、次式が得られる。

$$\Delta H^s(\delta) = 2.303R \\ \times \frac{\log(I_{Fe^0}^+(\text{m}) \cdot 1809) - \log(I_{Fe^0}^+(\text{A}_4) \cdot 1665)}{1/1665 - 1/1809} \dots\dots\dots (10)$$

この場合、変態点および溶融点の温度は、実測値によらず推奨値 ( $A_4$  点  $1665^\circ\text{K}$ , 溶融点  $1809^\circ\text{K}$ )<sup>11)</sup> を用いた。これは、試料の温度を測定するためにセルの底に接触させた熱電対の指示温度と、試料の実際の温度との間に、数十度の温度差が生じ、さらにその温度差も、広い測定温度範囲では、微妙に変化するためである。一方、溶鉄の蒸発熱  $\Delta H^v$  については、溶融点から  $1870^\circ\text{K}$  までの温度範囲で数点測定し、通常の  $\log I_{Fe^0}^+ T$  対  $1/T$  プロットを行い、その勾配から求めた。この場合は、測

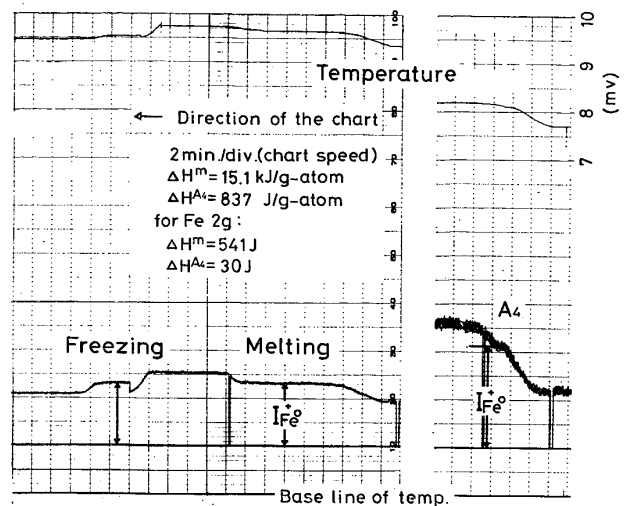


Fig. 3. Change in ion intensity of Fe on  $A_4$  transformation, melting and freezing.

定温度範囲が比較的狭いので、純鉄の溶融点での熱電対指示温度と、推奨値  $1809^\circ\text{K}$  との差が、測定温度範囲で一定に保たれていると考えて試料温度を求めた。また、溶融熱  $\Delta H^m$  は、 $\Delta H^s$  と  $\Delta H^v$  の差として求めた。

本研究中に行つた純鉄に関する実験のうち、12 回の実験から  $\Delta H^s(\delta)$  の値を 30 個(1 回の実験で昇温、降温を繰り返すため)、 $\Delta H^v$  の値を 6 個得たので、その平均値を示すと次のようになる。

$$\Delta H^s(\delta) = 392.0 \pm 0.8 \text{ kJ/g-atm} \\ = 93.7 \pm 0.2 \text{ kcal/g-atm} (1665 \sim 1809^\circ\text{K}) \\ \Delta H^v = 377.0 \pm 1.0 \text{ kJ/g-atm} \\ = 90.1 \pm 0.2 \text{ kcal/g-atm} (1809 \sim 1870^\circ\text{K}) \\ \Delta H^m = 15.1 \pm 1.7 \text{ kJ/g-atm} \\ = 3.6 \pm 0.4 \text{ kcal/g-atm} (1809^\circ\text{K})$$

ただし、誤差範囲は本実験における  $\Delta H$  の平均値の標準偏差であるが、 $A_4$  点、溶融点温度として採用した文献値の持つ誤差は、含まれていない。

#### 3.2 Fe-Mo 合金の活量

高 Mo 合金の活量測定に際して、(5)式の  $\lambda$  の値が一定であることが必要である。本実験においては、加熱条件、すなわちセルを内蔵するタンタル製ホルダーの温度勾配や、 $T_{Ag}$  の選び方により、Ag-Fe-Mo 実験は 4 つのグループに分けた。各グループ毎に  $\lambda$  を決める Ag-Fe 実験を、Ag-Fe-Mo 実験にはさんで繰り返したが、その結果を Table 1 に示した。加熱条件の変化は、数回の実験ごとに、セル外に凝縮した蒸発物質を除去する目的でクヌーゼンセル加熱部の分解を行つた際に、熱電対の熱接点と、セルホルダー、加熱用フィラメントとの相対的な位置関係が微妙に変わるために生じた。また、 $T_{Ag}$  を変更したのは、実験番号 Ag-Fe6~16 では、Ag

Table 1. Values of  $\lambda$  in eq. (5)

| No.     | $\lambda$ | $\bar{\lambda}$<br>(mean value) | Run No. in<br>which $\lambda$ is used |
|---------|-----------|---------------------------------|---------------------------------------|
| Ag-Fe 1 | 9.91      | 10.27                           | Ag-Fe-Mo 1                            |
| " 2     | 10.64     |                                 | " 2                                   |
| " 3     | 14.22     | 14.43                           | " 3                                   |
| " 4     | 14.29     |                                 | " 4                                   |
| " 5     | 14.79     |                                 | " 4                                   |
| " 6     | 15.21     | 15.71                           | " 5                                   |
| " 7     | 13.77     |                                 | " 6                                   |
| " 8     | 14.86     |                                 | " 7                                   |
| " 9     | 19.01     |                                 | " 7                                   |
| " 10    | 21.63     | 20.94                           | " 8                                   |
| " 11    | 20.61     |                                 | " 9                                   |
| " 12    | 19.54     |                                 | " 10                                  |
| " 13    | 21.43     |                                 | " 11                                  |
| " 14    | 22.23     |                                 | " 12                                  |
| " 15    | 21.48     |                                 | " 13                                  |
| " 16    | 19.68     |                                 | " 13                                  |

$T_{Ag} = 1227^\circ\text{K}$  for Ag-Fe 1~5  
 $T_{Ag} = 1234^\circ\text{K}$  for Ag-Fe 6~16

Table 2. Result of activity measurements at 1823°K.

| No.        | $x_{Mo}$ | $a_{Fe}$ | Phases                        |
|------------|----------|----------|-------------------------------|
| Fe-Mo 6    | 0.096    | 0.897    | Fe liquid soln.               |
| " 2        | 0.154    | 0.810    |                               |
| " 4        | 0.200    | 0.800    |                               |
| " 7        | 0.201    | 0.767    |                               |
| " 1        | 0.240    | 0.692    |                               |
| " 5        | 0.251    | 0.737    |                               |
| " 9        | 0.254    | 0.741    |                               |
| " 3        | 0.300    | 0.690    |                               |
| " 8        | 0.302    | 0.673    |                               |
| " 10       | 0.333    | 0.677    |                               |
| Ag-Fe-Mo 7 | 0.339    | 0.652    | Fe liquid soln.<br>+ $\sigma$ |
| " 2        | 0.348    | 0.652    |                               |
| " 10       | 0.434    | 0.621    | Fe liquid soln.<br>+ $\sigma$ |
| " 11       | 0.434    | 0.656    |                               |
| " 13       | 0.434    | 0.528    |                               |
| " 8        | 0.556    | 0.585    | $\sigma$ +<br>Mo solid soln.  |
| " 9        | 0.613    | 0.552    |                               |
| " 12       | 0.666    | 0.526    |                               |
| " 4        | 0.778    | 0.556    |                               |
| " 6        | 0.793    | 0.538    |                               |
| " 3        | 0.842    | 0.518    | Mo solid soln.                |
| " 1        | 0.912    | 0.360    |                               |
| " 5        | 0.912    | 0.383    |                               |

の溶融点 1234°K で  $I_{Ag}$  の停滯を観測したが、Ag-Fe 1~5 では、これを観測しなかつたためである。そこで、これらについては、固体純 Ag 1227°K を  $T_{Ag}$  とした。

全濃度域の Fe の活量  $a_{Fe}$  の測定結果を Table 2 および Fig. 4 に示した。この際、Fe の活量曲線は  $a_{Fe}$  の実測値から次に示す方法により決定した。すなわち、 $0 \leq x_{Mo} < 0.35$  の範囲の均一液相においては、Fig. 5 に

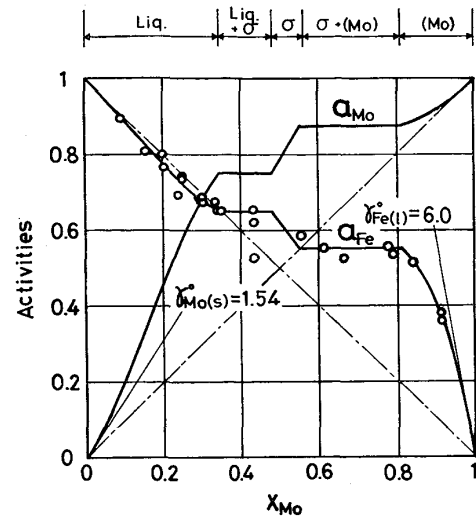


Fig. 4. Activities in Fe-Mo alloy at 1823°K.

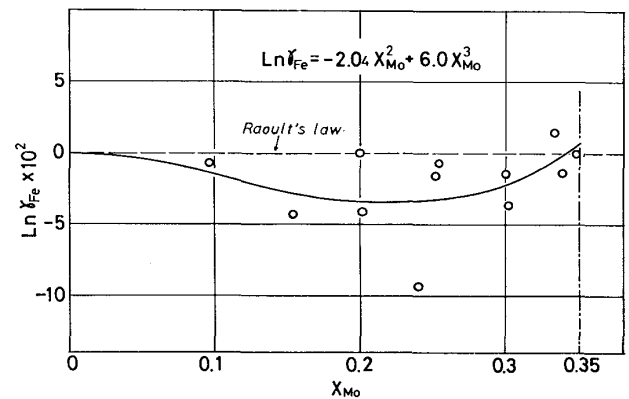


Fig. 5. The relation between  $x_{Mo}$  and  $\ln \gamma_{Fe}$ .

示すように、 $\ln \gamma_{Fe}$  と  $x_{Mo}$  の間の関係式として重回帰分析により次式を得た。

$$\ln \gamma_{Fe} = -2.04x_{Mo}^2 + 6.0x_{Mo}^3 \dots \dots \dots (11)$$

各係数の誤差は、標準偏差で示すとそれぞれ  $\pm 0.7$ 、 $\pm 2.2$  である。また、 $x_{Mo}^4$  以上の高次項は、 $\gamma_{Fe}$  の実測点の誤差を考慮して無視した。

$0.35 \leq x_{Mo} \leq 0.484$  の範囲は、液相と  $\sigma$  相の二相共存領域である。液相線近傍の組成における測定点も含めて、実験番号 Ag-Fe-Mo 2, 7, 10, 11 より平均して

$$a_{Fe} = 0.645 \dots \dots \dots (12)$$

とした。誤差範囲は、平均値の標準偏差で表すと 4・2 節の(30)式より  $\pm 0.009$  となる。

$0.554 \leq x_{Mo} \leq 0.810$  の範囲も  $\sigma$  相と Mo 固溶体 (以下 (Mo) 相と略す) の二相共存領域なので、この範囲の測定点の平均値より、

$$a_{Fe} = 0.551 \dots \dots \dots (13)$$

とした。誤差範囲は、(30)式より  $\pm 0.008$  である。

$0.484 \leq x_{Mo} \leq 0.554$  の範囲は、 $\sigma$  相一相であるが、実測点がないので、この範囲の活量は、次式に示すように

直線近似した.

$$a_{\text{Fe}} = -1.343 x_{\text{Mo}} + 1.295 \dots\dots\dots (14)$$

$0.810 < x_{\text{Mo}} \leq 1$  の範囲は, (Mo) 相一相であり, Darken の二乗形式を用いて最小二乗法により実測点から次式を得た.

$$\ln \gamma_{\text{Fe}} = 2.05 x_{\text{Mo}}^2 - 0.27 \dots\dots\dots (15)$$

以上の方法により Fe-Mo 合金の全濃度範囲における  $\gamma_{\text{Fe}}$ ,  $a_{\text{Fe}}$  を決定した. 従来, Fe-Mo 系の  $\sigma$  相は 1815 °K で分解すると報告されている<sup>12)</sup>が, 別報<sup>13)</sup>で報告したように活量測定時の  $I_{\text{Fe}}^{\text{(alloy)}}$  の挙動や, 別に行つた熱処理実験の結果などから, 1823 °K でも  $\sigma$  相が存在することを確認した. ただし, 1823 °K における相境界は, 平衡熱処理試料の顕微鏡観察と EPMA 分析の結果とを総合して Table 3 のように定めた. 各境界組成の誤

Table 3. The composition of coexisting phase boundary in the Fe-Mo system at 1823 °K.

| Phases in equilibrium      | $x_{\text{Mo}}$ of each phase in equilibrium                                   |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Fe liquid soln. + $\sigma$ | $x_{\text{Mo}}(\text{liq. soln.}) = 0.35$<br>$x_{\text{Mo}}(\sigma) = 0.484$   |
| $\sigma$ + Mo solid soln.  | $x_{\text{Mo}}(\sigma) = 0.554$<br>$x_{\text{Mo}}(\text{solid soln.}) = 0.810$ |

差は, 液相線では  $0.35 \pm 0.01$ ,  $\sigma$  相では,  $0.484 \pm 0.005$ ,  $0.554 \pm 0.005$ , (Mo) 相では  $0.810^{+0.011}_{-0.016}$  である.

次に, (11)~(15)式と Gibbs-Duhem 式より,  $\gamma_{\text{Mo}}$ ,  $a_{\text{Mo}}$  を以下のように決定した.

$$\ln \gamma_{\text{Mo}} = 0.432 + 4.08 x_{\text{Mo}} - 11.0 x_{\text{Mo}}^2 + 6.0 x_{\text{Mo}}^3 \dots (16)$$

$$(0 \leq x_{\text{Mo}} < 0.35)$$

$$a_{\text{Mo}} = 0.754 \quad (0.35 \leq x_{\text{Mo}} \leq 0.484) \dots (17)$$

$$a_{\text{Mo}} = 1.688 x_{\text{Mo}} - 0.063 \quad (0.484 \leq x_{\text{Mo}} \leq 0.554) \dots (18)$$

$$a_{\text{Mo}} = 0.872 \quad (0.554 \leq x_{\text{Mo}} \leq 0.810) \dots (19)$$

$$\ln \gamma_{\text{Mo}} = 2.05 - 4.1 x_{\text{Mo}} + 2.05 x_{\text{Mo}}^2 \quad (0.810 < x_{\text{Mo}} \leq 1) \dots\dots (20)$$

Fig. 4 には, (11)~(20)式より求めた Fe と Mo の活量曲線と  $\gamma^\circ$  を示した. さらに, Table 4 には, 活量, 活量係数, 部分モル自由エネルギーなどを示した. ただし, これらの誤差範囲は, 4・2 節に示した方法により推定した.

以上に与えた活量の標準状態は,  $a_{\text{Fe}}$  については溶融鉄,  $a_{\text{Mo}}$  については固体 Mo である. 固体鉄あるいは溶融 Mo へ標準状態を変換するためのデータ<sup>11)</sup>を, Table 4 に付記した.

従来の Fe-Mo 系の活量測定に関する唯一の他の報告

Table 4. Partial molar quantities of Fe-Mo alloys at 1823 °K.

| $x_{\text{Mo}}$        | Phase           | Fe component<br>Fe(l) = Fe(in alloy)   |                                                        |                                                   |                                                              | Mo component<br>Mo(s) = Mo(in alloy)        |                                             |                                           |                                          |
|------------------------|-----------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
|                        |                 | $a_{\text{Fe}}$                        | $\gamma_{\text{Fe}}$                                   | $G_{\text{Fe}}^{\text{M}}$<br>(kJ/g-atm)          | $G_{\text{Fe}}^{\text{E}}$<br>(kJ/g-atm)                     | $a_{\text{Mo}}$                             | $\gamma_{\text{Mo}}$                        | $G_{\text{Mo}}^{\text{M}}$<br>(kJ/g-atm)  | $G_{\text{Mo}}^{\text{E}}$<br>(kJ/g-atm) |
| 0                      | Fe liquid soln. | 1                                      | 1                                                      | 0                                                 | 0                                                            | 0                                           | 1.54<br>(+0.32)<br>(-0.26)                  | $-\infty$                                 | 6.5<br>(+2.8)<br>(-2.7)                  |
| 0.1                    |                 | 0.887                                  | 0.986                                                  | -1.82                                             | -0.22                                                        | 0.209                                       | 2.09                                        | -23.7                                     | 11.2                                     |
| 0.2                    |                 | 0.774<br>( $\pm 0.008$ )               | 0.967<br>( $\pm 0.010$ )                               | -3.89<br>( $\pm 0.16$ )                           | -0.51<br>( $\pm 0.16$ )                                      | 0.471<br>(+0.023)<br>(-0.020)               | 2.35<br>(+0.12)<br>(-0.10)                  | -11.42<br>(+0.73)<br>(-0.65)              | 12.97<br>(+0.73)<br>(-0.65)              |
| 0.3                    |                 | 0.685                                  | 0.979                                                  | -5.73                                             | -0.33                                                        | 0.687                                       | 2.289                                       | -5.70                                     | 12.55                                    |
| 0.35                   |                 | 0.645<br>( $\pm 0.009$ )               | 0.993<br>( $\pm 0.013$ )                               | -6.64<br>(+0.20)<br>(-0.22)                       | -0.11<br>(+0.20)<br>(-0.22)                                  | 0.754<br>(+0.019)<br>(-0.012)               | 2.155<br>(+0.054)<br>(-0.034)               | -4.28<br>(+0.38)<br>(-0.24)               | 11.64<br>(+0.38)<br>(-0.24)              |
| 0.484<br>0.50<br>0.554 | $\sigma$        | 0.645<br>0.624<br>0.551                | 1.250<br>1.247<br>1.236                                | -6.64<br>-7.16<br>-9.02                           | 3.39<br>3.35<br>3.22                                         | 0.754<br>0.781<br>0.872                     | 1.558<br>1.562<br>1.575                     | -4.28<br>-3.75<br>-2.07                   | 6.73<br>6.76<br>6.88                     |
| 0.810<br>0.90<br>1     | Mo solid soln.  | 0.551<br>( $\pm 0.008$ )<br>0.403<br>0 | 2.90<br>( $\pm 0.05$ )<br>4.03<br>6.0<br>( $\pm 1.1$ ) | -9.02<br>(+0.17)<br>(-0.27)<br>-13.8<br>$-\infty$ | 16.15<br>(+0.17)<br>(-0.27)<br>21.1<br>27.1<br>( $\pm 2.7$ ) | 0.872<br>(+0.017)<br>(-0.014)<br>0.919<br>1 | 1.077<br>(+0.021)<br>(-0.018)<br>1.021<br>1 | -2.07<br>(+0.29)<br>(-0.25)<br>-1.29<br>0 | 1.12<br>(+0.29)<br>(-0.25)<br>0.31<br>0  |

$a_{\text{Fe}}$ : measured  $a_{\text{Mo}}$ : calculated by the Gibbs-Duhem equation

Data for conversion of standard states

Fe:  $\Delta H^{\text{m}} = 15.1$  kJ/g-atm\*)  $T_{\text{m}} = 1809^\circ\text{K}^{11)}$  (\*: this study)

Mo:  $\Delta H^{\text{m}} = 7777$  ( $\pm 1000$ ) cal/g-atm<sup>11)</sup>  $T_{\text{m}} = 2890$  ( $\pm 5$ ) °K<sup>11)</sup>  
= 32.54 kJ/g-atm

として, NESMEYANOV らの,  $\gamma$  ループ内の希薄な Mo 濃度における測定結果<sup>14)</sup>がある. この報告によれば, 1 wt% Mo 以下で,  $a_{Fe}$  が Raoult の法則から著しく負へ偏倚することが示されている. 測定温度がこれに比べて高温であるが, 低 Mo 濃度域で  $a_{Fe}$  は Raoult の法則より若干負に偏倚するという本研究結果は, NESMEYANOV らの結果とは一致しない.

$0 \leq x_{Mo} < 0.35$  における  $\gamma_{Mo}$  と  $x_{Mo}$  の関係式(16)より, 1823°K における溶鉄中の Mo の相互作用母係数を求めた.  $n$  次の相互作用母係数を  $\epsilon_{Mo}^{(n)}$  と表すと,

$$\epsilon_{Mo}^{(n)} = \frac{1}{n!} \left( \frac{\partial^n \ln \gamma_{Mo}}{\partial x_{Mo}^n} \right)_{x_{Mo} \rightarrow 0} \dots\dots\dots (21)$$

となる. (16)式より, 1次, 2次の相互作用母係数として, 次の値を得た.

$$\epsilon_{Mo}^{(1)} = 4.1 (\pm 1.4), \quad \epsilon_{Mo}^{(2)} = -11.0 (\pm 4.1)$$

ただし, 誤差範囲は, (16)式の各係数の標準偏差で示した. また,  $n$  次の相互作用助係数  $e_{Mo}^{(n)}$  は次式で与えられる.

$$e_{Mo}^{(n)} = \frac{1}{n!} \left( \frac{\partial^n \log f_{Mo}}{\partial \%Mo^n} \right)_{\%Mo \rightarrow 0} \dots\dots\dots (22)$$

Raoult 基準純固体標準と, Henry 基準 1 wt% 標準の活量係数の無限希薄状態における Taylor 級数展開式の一般項, すなわち  $n$  次の微分係数の間に成立つ関係式として, 次式が得られる<sup>15)</sup>.

$$e_{Mo}^{(n)} = \frac{1}{2.303 \times 10^{2n}} \left\{ \sum_{k=0}^{n-1} \left( \frac{55.85}{95.94} \right)^{n-k} \cdot \left( 1 - \frac{55.85}{95.94} \right)^k \cdot {}_{n-1}C_k \cdot \epsilon_{Mo}^{(k)} + \frac{1}{n} \left( 1 - \frac{55.85}{95.94} \right)^n \right\} \dots\dots\dots (23)$$

前述の相互作用母係数を, (23)式に代入することにより, 1次, 2次の相互作用助係数を得た.

$$e_{Mo}^{(1)} = 1.21 \times 10^{-2} (\pm 0.35 \times 10^{-2})$$

$$e_{Mo}^{(2)} = -1.1 \times 10^{-4} (\pm 0.8 \times 10^{-4})$$

ただし, 誤差範囲は,  $\epsilon_{Mo}^{(n)}$  の標準偏差より求めた値である.

また, 1823°K における固体 Mo から溶鉄中の Henry 基準の仮想的 1% の標準状態の変換に伴う自由エネルギーの変化は, 次のようになる.

$$Mo(s) = Mo(1 \text{ wt\% in liq. Fe})$$

$$\Delta G^\circ_{1823} = R \cdot 1823 \ln \frac{\gamma_{Mo(s)}}{100} \frac{55.85}{95.94} \dots\dots\dots (24)$$

$$= -71.5 (\pm 2.8) \text{ kJ/g-atm}$$

$$= -17.1 (\pm 0.7) \text{ kcal/g-atm}$$

$$* {}_{n-1}C_k = \frac{(n-1)!}{k!(n-k-1)!}$$

ただし, Table 4 より  $\gamma^\circ_{Mo(s)} = 1.54 \begin{pmatrix} +0.32 \\ -0.26 \end{pmatrix}$  を用いた.

Table 4 に付記した Mo の溶融点と溶融熱のデータを用いて Raoult 基準液体標準の Mo の活量係数に変換すると

$$\gamma^\circ_{Mo(l)} = 0.70 \begin{pmatrix} +0.39 \\ -0.37 \end{pmatrix}$$

となる.  $\gamma^\circ_{Mo(l)}$  を使つて (24)式を書き直すと次式が得られる.

$$\Delta G^\circ_{1823} = \frac{\Delta H^\circ_{Mo} (T_m - 1823)}{T_m} + R \cdot 1823 \ln \frac{\gamma^\circ_{Mo(l)}}{100} \frac{55.85}{95.94} \dots\dots\dots (25)$$

正則溶液挙動を仮定すると  $RT \ln \gamma^\circ_{Mo(l)}$  を一定とみなせるので,  $\Delta G^\circ$  の温度関数式が得られる.

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 27100 - 54.1T \begin{pmatrix} +9900 \\ -9500 \end{pmatrix} \text{ J/g-atm} \\ &= 6500 - 12.92T \begin{pmatrix} +2400 \\ -2300 \end{pmatrix} \text{ cal/g-atm} \end{aligned} \dots\dots\dots (26)$$

ただし, 誤差範囲は  $\gamma^\circ_{Mo(l)}$ ,  $\Delta H^\circ_{Mo}$ ,  $T_m$  の誤差をすべて含んだものである.

## 4. 検 討

### 4.1 Fe の昇華熱について

クヌーゼンセル-質量分析法による Fe の蒸発熱の測定が他の研究者によつても報告されている. これを, 筆者らの測定結果とともに Table 5 に示した.

本実験の  $\Delta H^s(\delta)$  (平均温度 1737°K) から, Fe の熱容量<sup>11)</sup>を用いて 298.15°K における  $\alpha$ -Fe の昇華熱  $\Delta H^s(\alpha)_{298}$  を計算し, 次の値を得た.

$$\begin{aligned} \Delta H^s(\alpha)_{298} &= 414 \text{ kJ/g-atm} \\ &= 99.0 \text{ kcal/g-atm} \end{aligned}$$

Table 5. Heats of sublimation and vaporization of iron.

| Investigators                        | $\Delta H^v$ or $\Delta H^s$<br>(kcal/g-atm) | Temperature<br>range of mea-<br>surements |
|--------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------|
| R. B. REESE<br>et al. <sup>3)</sup>  | 91.3 $\pm$ 2.2                               | mean 1898°K                               |
| S. W. GILBY<br>et al. <sup>16)</sup> | 93.3<br>91.4                                 | 1667 ~ 1809°K<br>1809 ~ 1953°K            |
| KATO et al. <sup>17)</sup>           | 93.9                                         | 1813 ~ 1873°K                             |
| Selected values <sup>11)</sup>       | 94.0<br>90.2                                 | 1737°K<br>1840°K                          |
| This study                           | 93.7<br>90.1                                 | 1665 ~ 1809°K<br>1809 ~ 1870°K            |

本実験における  $\Delta H^s(\delta)$  は,  $A_4$  点と溶融点におけるイオン強度より決定しているので, 両温度の値により変化する. 本研究で採用した温度は, それぞれ  $1665^\circ\text{K}$ ,  $1809^\circ\text{K}$  であるが, 最近 30 年間の報告によると,  $A_4$  点は,  $1664\sim 1673^\circ\text{K}$ <sup>18)~20)</sup> 溶融点は,  $1806\sim 1809^\circ\text{K}$ <sup>18)</sup> の範囲にある. これらの値を使つて (10) 式より  $\Delta H^s(\delta)$  を計算すると,  $93.0\sim 101.5\text{ kcal/g-atm}$  となる. しかし,  $A_4$  点, 溶融点の推奨温度<sup>11)</sup> を用いた場合の  $\Delta H^s(\delta)$  より求めた  $\Delta H^s(\alpha)_{298}$  と, 本実験における溶鉄の蒸発熱  $\Delta H^v$  (平均温度  $1841^\circ\text{K}$ ) より求めた  $\Delta H^s(\alpha)_{298}$  とはほとんど等しく, また,  $\Delta H^s(\alpha)_{298}$  の推奨値  $99300 (\pm 300)\text{ cal/g-atm}$ <sup>11)</sup> ともよい一致を示していることから, 本実験で求めた  $\Delta H^s(\delta)$ ,  $\Delta H^v$ ,  $\Delta H^s(\alpha)_{298}$  は, ほぼ妥当な値と考えられる.

#### 4.2 活量の誤差の推定

$a_{\text{Fe}}$ ,  $\gamma_{\text{Fe}}$  の誤差範囲は次のようにして求めた.  $0 \leq x_{\text{Mo}} < 0.35$  における  $\gamma_{\text{Fe}}$  の誤差は, この領域の  $\gamma_{\text{Fe}}$  と  $x_{\text{Mo}}$  の関係式である (11) 式の標準偏差から求めた. すなわち

$$\sigma_{\ln \gamma_{\text{Fe}}} = \sqrt{0.49x_{\text{Mo}}^4 - 3.1x_{\text{Mo}}^5 + 5.0x_{\text{Mo}}^6} \dots\dots\dots (27)$$

$0.35 \leq x_{\text{Mo}} \leq 1$  では,  $a_{\text{Fe}}$  の変動係数を用いて誤差を推定した. これは, この組成範囲で, 変動係数がほぼ一定とみなせるからである. まず,  $0.35 \leq x_{\text{Mo}} \leq 0.484$ ,  $0.554 \leq x_{\text{Mo}} \leq 0.810$  の二相共存領域における測定点を用いて,  $a_{\text{Fe}}$  の変動係数 (C. V.) を (28) 式より求めた. ただし, この時 Table 2 の実験番号 Ag-Fe-Mo 13 を除き, Ag-Fe-Mo 2, 7 を加えた. 次に, (30) 式より, 各二相共存領域における  $a_{\text{Fe}}$  の平均値 ( $\bar{a}_{\text{Fe}}$ ) の標準偏差 ( $\sigma_{\bar{a}_{\text{Fe}}}$ ) を求めた.

$$\begin{aligned} \text{C. V.} &= \frac{1}{\bar{a}_{\text{Fe}}} \sqrt{\frac{\sum (a_{\text{Fe}} - \bar{a}_{\text{Fe}})^2}{n_t - 1}} \\ &= \sqrt{\frac{\sum \{(a_{\text{Fe}} - 0.645)/0.645\}^2 + \sum \{(a_{\text{Fe}} - 0.551)/0.551\}^2}{9 - 1}} \\ &= 0.032 \dots\dots\dots (28) \end{aligned}$$

$$\sigma_{a_{\text{Fe}}} = (\text{C. V.}) \cdot \bar{a}_{\text{Fe}} \dots\dots\dots (29)$$

$$\sigma_{\bar{a}_{\text{Fe}}} = \frac{\sigma_{a_{\text{Fe}}}}{\sqrt{n}} = \frac{(\text{C. V.}) \bar{a}_{\text{Fe}}}{\sqrt{n}} \dots\dots\dots (30)$$

$n_t$  は,  $0.35 \leq x_{\text{Mo}} \leq 0.810$  の全測定点数で,  $n$  は各組成範囲の測定点数である.  $0.810 < x_{\text{Mo}} \leq 1$  では, Table 2 に示したように測定点が少ないので, (28) 式で求めた C. V. を用いて (29) 式より求めた  $\sigma_{a_{\text{Fe}}}$  を,  $a_{\text{Fe}}$  の誤差とした. そして, 組成の分析誤差 (標準偏差で  $\pm 0.5\%$ ) とにより, 各測定点の誤差範囲を推定した. この誤差範囲の上限と下限を通り, かつ, Darken の二乗形式を満たす活量曲線から,  $0.810 < x_{\text{Mo}} \leq 1$  における  $a_{\text{Fe}}$ ,  $\gamma_{\text{Fe}}$  の誤差範囲を決定した. (Fig. 6) なお  $0.484 \leq x_{\text{Mo}} \leq 0.554$

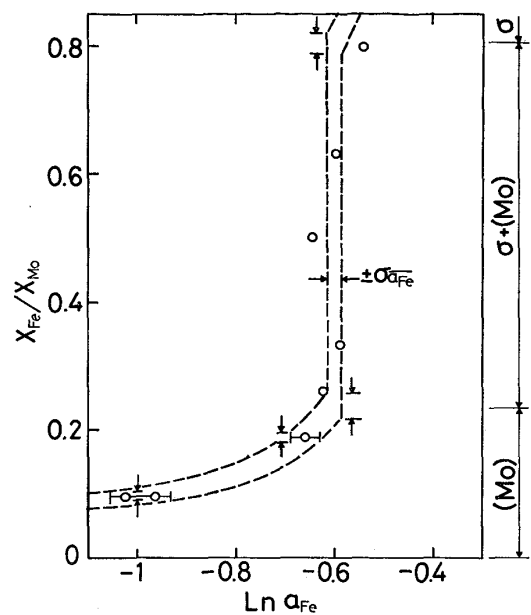


Fig. 6. Estimation of experimental errors of  $a_{\text{Fe}}$  and  $a_{\text{Mo}}$ .

では  $a_{\text{Fe}}$  の測定点がないので両側の二相共存領域の  $a_{\text{Fe}}$  の誤差範囲を, 直線的に結んでこの組成範囲の  $a_{\text{Fe}}$  の誤差とした. 相境界の誤差は, 前述のように, 液相線では  $x_{\text{Mo}}$  で表して  $0.35 \pm 0.01$ ,  $\sigma$  相では,  $0.484 \pm 0.005$ ,  $0.554 \pm 0.005$ , (Mo) 相では,  $0.810 \pm 0.011$  である.

また, Fig. 6 に示した,  $a_{\text{Fe}}$  と  $x_{\text{Mo}}$  の誤差範囲の上限と下限とを通る曲線を, Gibbs-Duhem 式を用いて積分することにより,  $a_{\text{Mo}}$ ,  $\gamma_{\text{Mo}}$  の誤差範囲を決定した.

$0.810 < x_{\text{Mo}} \leq 1$  において,  $\gamma_{\text{Fe}}$  と  $x_{\text{Mo}}$  の間に Darken の二乗形式を仮定して  $a_{\text{Mo}}$  の誤差範囲を求めたが,  $0.912 \leq x_{\text{Mo}} \leq 1$  で, Henry の法則が成立つと仮定しても,  $0 \leq x_{\text{Mo}} \leq 0.810$  における  $a_{\text{Mo}}$  は, Darken の二乗形式を仮定した場合の誤差範囲内に入る. そこで, Darken の二乗形式の仮定により,  $a_{\text{Mo}}$  に大きな誤差を招くおそれはないと言える.

部分モル自由エネルギーや, 他の熱力学的諸量の誤差範囲は, すべてこのようにして求めた  $a_{\text{Fe}}$ ,  $a_{\text{Mo}}$  の誤差範囲から決めたものである.

## 5. 結 言

クローゼンセル-質量分析法により, Fe の蒸発熱および Fe-Mo 合金の活量の測定を行つた.

第 2 法則法による  $\delta$ -Fe の昇華熱の測定においては,  $A_4$  点と溶融点のイオン強度を用いた.

そして,  $298.15^\circ\text{K}$  における  $\alpha$ -Fe の昇華熱, および  $1809^\circ\text{K}$  における Fe の溶融熱として, それぞれ次の値を得た.

$$\Delta H^s(\alpha)_{298} = 414 \text{ kJ/g-atm}$$

$$\Delta H_{1809}^m = 15.1 \text{ kJ/g-atm}$$

活量測定には, Fe あるいは Ag を標準物質として使用する方法を用い, Fe-Mo 二元系の全濃度範囲において Fe および Mo の活量を 1823°K において決定した. 溶鉄中の Mo の無限希薄状態における Mo の Raoult 基準, 固体標準の活量係数  $\gamma_{\text{Mo(s)}}^\circ$ , 液体標準の活量係数  $\gamma_{\text{Mo(l)}}^\circ$ , および固体 Mo 中の Fe の無限希薄状態における Fe の Raoult 基準, 液体標準の活量係数  $\gamma_{\text{Fe(l)}}^\circ$  とし, それぞれ次の値を得た.

$$\gamma_{\text{Mo(s)}}^\circ = 1.54 \begin{pmatrix} +0.32 \\ -0.26 \end{pmatrix}, \quad \gamma_{\text{Mo(l)}}^\circ = 0.70 \begin{pmatrix} +0.39 \\ -0.37 \end{pmatrix}$$

$$\gamma_{\text{Fe(l)}}^\circ = 6.0 (\pm 1.1)$$

また,  $0 \leq x_{\text{Mo}} < 0.35$  における  $\gamma_{\text{Mo}}$  と  $x_{\text{Mo}}$  の関係式から, 溶鉄中の Mo の相互作用母係数として, 次の値を得た.

$$\varepsilon_{\text{Mo}}^{(\text{Mo})} = 4.1 (\pm 1.4), \quad \varepsilon_{\text{Mo}}^{(\text{Mo})^2} = -11.0 (\pm 4.1)$$

さらに, 相互作用助係数として, 次の値を得た.

$$e_{\text{Mo}}^{(\text{Mo})} = 1.21 \times 10^{-2} (\pm 0.35 \times 10^{-2}),$$

$$e_{\text{Mo}}^{(\text{Mo})^2} = -1.1 \times 10^{-4} (\pm 0.8 \times 10^{-4})$$

また, 標準状態の変換

$$\text{Mo(s)} = \text{Mo(1\% in liq. Fe)}$$

に伴う  $\Delta G^\circ$  として次式を得た.

$$\Delta G^\circ = 27100 - 54.1T \begin{pmatrix} +9900 \\ -9500 \end{pmatrix} \text{ J/g-atm}$$

## 文 献

- 1) 昇祥一郎, 斎藤 研, 井口泰孝, 不破 祐: 鉄と鋼, 62(1976), S558
- 2) E. S. FILIPPOV and S. I. FILIPPOV: Izv. VUZov, Cher. Met., 10 (1967), p. 9
- 3) R. B. REESE, R. A. RAPP, and G. R. St. PIERRE: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1719
- 4) R. W. JONES, F. E. STAFFORD, and D. H. WHITEMORE: Met. Trans., 1 (1970), p. 403
- 5) J. V. HACKWORTH, M. HOCH, and H. L. GEGEL: Met. Trans., 2 (1971), p. 1799
- 6) J. BERKOWITZ and W. A. CHUPKA: Ann. N. Y. Acad. Sci., 79 (1960), p. 1073
- 7) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: J. Phys. Chem., 71 (1967), p. 1403
- 8) T. SAITO, Y. SHIRAISHI, and M. ISMAIL: Proc. 4th Int. Conf. Vac. Met., (1974), p. 39
- 9) 一瀬英爾, 北尾幸市, 盛 利貞: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 2119
- 10) 一瀬英爾, 山内 隆, 盛 利貞: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 417
- 11) R. HULTGREN, D. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GREISER, K. K. KELLEY, and D. D. WAGMEN: Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, (1973), p. 186, p. 313 [ASM]
- 12) Metals Handbook 8th edit., 8 (1973) p. 303 [ASM]
- 13) 上島良之, 一瀬英爾, 盛 利貞: 鉄と鋼, 65 (1979) 11, S 684
- 14) A. N. NESMEYANOV and G. TRAPP: Zhur. Fiz. Khim., 39(1965), p. 356
- 15) 諸岡 明, 盛 利貞: 鉄と鋼に投稿予定
- 16) S. W. GILBY and G. R. St. PIERRE: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1749
- 17) 加藤栄一, 古川 武: 鑄研報告, 早稲田大学鑄物研究所, 27(1973), p. 97
- 18) C. BOULANGER: Compt. Rend., 241 (1955), p. 1133
- 19) J. R. PATTISON and P. W. WILLOWS: JISI, 183 (1956), p. 390
- 20) W. A. DENCH and O. KUBASCHEWSKI: JISI, 201 (1963), p. 140
- 21) T. H. SCHOFIELD and A. E. BACON: J. Inst. Metals, 82 (1953), p. 167