

氏 名	小 野 勝 敏 お の かつ とし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1236 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	酸化物系相図の熱力学的基礎

論文調査委員 (主 査) 教授 森山徐一郎 教授 村上陽太郎 教授 盛 利 貞

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は酸化物系鉱石類のガス還元における基本的系である鉄-酸素2元系および鉄とニッケル、マンガ、銅、チタンなどの非鉄金属とからなる鉄-非鉄金属-酸素3元系に関し、温度および酸素分圧の関数として高温の平衡相図を決定するとともに、熱力学的諸量を求めたもので5章よりなっている。

第1章ではまず金属および酸素を成分として含む開放系が平衡状態にあるために必要な熱力学的条件を考察し、これを酸素分圧-温度-組成状態図の形で表示しうることをのべ、つぎにこの状態図を平面上に描写するための射影図手法の原則について説明しており、さらにこの状態図を実測に基づき作成する方法の原理、ならびに測定方法としてガス平衡-熱天秤の組み合わせによる方法と固体電解質起電力法に関してのべている。

第2章ではウスタイト (Fe_{1-x}O) 相について、それが存在する温度ならびに非化学量論的組成の全域を対象とし、以下の点を明らかにしている。(1) 従来、数多くの研究の間で不一致が認められているウスタイト相の安定組成限界を、熱天秤による高い精度での酸素濃度の決定により再検討し、従来の結果と比較している。(2) ウスタイト相が金属鉄およびマグネタイト相と平衡する2つの2相平衡領域の平衡酸素分圧を、ガス平衡-熱天秤法により温度の関数として測定し、他の測定法に基づく従来の研究結果と比較して良好な一致を見出している。(3) ウスタイト相安定領域内における酸素分圧-温度-組成の関係をガス平衡-熱天秤法で克明に測定し、その結果をウスタイト相の安定状態図として纏めている。

第3章ではFe-Ni-O3元系の酸素分圧-温度-組成状態図ならびに熱力学的性質に関するもので、つぎのことがのべられている。(1) ガス平衡-熱天秤法により等温還元平衡曲線を測定するとともに、X線回折により平衡相を同定してこの3元系の757~1050°Cの温度範囲における等温断面図を決定しており、ウスタイト相が広い組成範囲のFe-Ni合金と平衡するが、高ニッケル濃度合金はスピネル相 ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}$) と共存し、その中間にウスタイト、マグネタイト、合金の3相平衡領域が存在することを明らかにしている。さらにこの3相平衡における合金組成の温度依存性を求めている。(2) ウスタイト-合金の2相平衡領域について、ジルコニア固体電解質起電力法により平衡酸素分圧を測定し、この領域における1000°Cで

の平衡タイラインを詳細に求めている。(3) 以上の実測値を用いた熱力学的計算により, Fe-Ni 合金ならびにニッケルフェライトの熱力学的性質としてそれぞれ Fe-Ni 固溶体の活量曲線, ニッケルフェライトの標準生成自由エネルギーを導出している。

第4章では Fe-Mn-O 3元系における平衡相図を測定している。すなわち, 測定領域を Fe_2O_3 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - Fe_3O_4 系と Fe_3O_4 - Mn_3O_4 - Mn_3O_4 - MnO - FeO 系とに区分し, 前者にたいしては空気およびヘリウム-酸素混合ガスを用いた等圧還元平衡を, 後者にたいしては CO - CO_2 混合ガスによる等温還元平衡の実験的手法を適用し, X線回折も併用して3元系のほぼ全域における平衡相図を $600\sim 1200^\circ\text{C}$ で求めており, その結果はつぎのように要約できる。(1) Fe_2O_3 - Mn_2O_3 系は Fe_2O_3 を高濃度に固溶する Mn_2O_3 Bixbyite 相と Mn_2O_3 を固溶した Fe_2O_3 Hematite 相が共存し, 高温で Mn_2O_3 は Mn_3O_4 Hausmannite 相を経て Mn_3O_4 Spinel 相に, Fe_2O_3 は Fe_3O_4 Magnetite 相に分解し, Fe_3O_4 - Mn_3O_4 の全域固溶体 Spinel 相となる。また Fe_2O_3 と Mn_2O_3 の相互溶解度, 分解温度は酸素分圧によって変化することも明らかにしている。(2) FeO - MnO 系は非化学量論的組成巾の大きな固溶体 Manganowustite 相を形成し, 高温では Spinel 相と2相平衡領域を構成する。(3) 上記の相平衡を温度および酸素分圧の関数として測定し, 各平衡領域の酸素分圧-温度-組成の関係ならびに平衡タイラインを決定している。

第5章では Fe-Ti-O および Fe-Cu-O 3元系における相平衡について温度, 酸素分圧を制御して測定しており, 前者では TiO_2 が全組成範囲の Fe-Ti 合金と平衡するのにたいして, 後者では FeO が全組成範囲の Fe-Cu 合金と平衡することを明らかにしている。さらに本論文で取扱った4つの3元系の等温断面図について, 構成成分の酸素との化学的親和力の観点から比較検討し, それぞれの特徴を論じている。最後に本論文の総括をのべている。

論文審査の結果の要旨

化学ポテンシャル-温度-組成状態図は冶金反応の研究において, 一つの基本的な相図である。特に最近の測定技術の進歩は, 単に安定相とこれらの示強量との関係の決定のみでなく, 非化学量論性化合物の熱力学的検討をも次第に可能としている。

本論文では基本的な系として, Fe-O, Fe-Ni-O, Fe-Mn-O, Fe-Cu-O および Fe-Ti-O 系を取り挙げ, 酸素分圧-温度-組成状態図の作成と, それに基づく熱力学的諸性質を明らかにするために行われたもので, えられた主な成果はつぎのとおりである。

(1) Fe-O 2元系の鉄およびマグネタイトと平衡するウスタイト相ならびにウスタイトの非化学量論的組成領域内における酸素分圧-温度-組成の関係を CO_2 - H_2 混合ガス平衡-熱天秤の組み合わせによる手段を考案して $650\sim 1300^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定し, それに基づきウスタイト相の安定相図をはじめて詳細に作成した。

(2) Fe-Ni-O 3元系について, CO - CO_2 混合ガス平衡-熱天秤法ならびにX線回折による等温断面図を $757\sim 1050^\circ\text{C}$ で明らかにした。その結果, 高ニッケル濃度の Fe-Ni 合金はスピネル相 ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) と, また, より Fe 側の合金は全域ウスタイト相と平衡し, その中間にウスタイト-マグネタイト-合金の3相平衡領域が存在するを見出した。さらにウスタイト-合金の2相平衡領域について, ジルコニア固

体電解質起電力法を適用して平衡酸素分圧を温度の関数として測定し、この領域の平衡タイラインを詳細に明らかにすることに成功している。以上の測定結果を酸素分圧-温度-組成状態図として纏めている。

(3) Fe-Mn-O 3元系に関しては、 Fe_2O_3 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - Fe_3O_4 系と Fe_3O_4 - Mn_3O_4 - MnO - FeO 系の2領域について酸素分圧-温度-組成状態図をえている。高酸素分圧と平衡する前者の領域にたいしては、空気、ヘリウム-酸素混合ガス平衡-熱天秤法による等圧還元平衡の手法で、また後者の低酸素分圧と平衡する領域にたいしては、 CO - CO_2 混合ガス平衡-熱天秤法による等温還元平衡の手法で測定することを試み、それぞれ相平衡ならびに平衡タイラインを明らかにした。

(4) ガス平衡-熱天秤法で Fe-Cu-O 系の等温断面図を求め、また、ジルコニア固体電解質起電力法により Fe-Ti-O 系の等温断面図を700~1200℃の温度範囲で求めた結果、ウスタイト相は全組成範囲の Fe-Cu 合金と、 TiO_2 は全組成範囲の Fe-Ti 合金と平衡するという特徴を見出した。

以上を要するに、この論文は一次鉱物の固相ガス還元の基礎的研究として、鉄を主成分として4つの非鉄金属と酸素からなる基本系に関し、これらの相平衡関係を検討し、酸素分圧-温度-組成状態図として表示するとともに、従来測定結果がなかったこれらの系の熱力学的諸性質をも求めることによって工業的に適用しうる熱力学的条件を明らかにしたもので、学術上、實際上寄与するところは少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。