焼結マンガノウスタイトの性質 (第1報)

熱分解過程の顕微鏡観察とX線分析

上岡 久芳*・田嶋 紀雄*・武井 武*

Hisayoshi Ueoka, Norio Tashima, Takeshi Takei: The Nature of Manganese-Bearing Sintered Wüstite (Part 1) Observation of thermal disintegration by microscopic and X-ray analysis.

Mixtures of accurately weighed Mn, Fe, Fe_3O_4 powder were pressed into discs and were sealed in evacuated quartz tube. They were heated at 1000°C for 9 hrs, and then were quenched into water. The composition was chosen so as to enhance the following reaction quantitatively,

After the accurate composition was determined by chemical analysis, the quenched specimens were again heated at various temperatures for different durations in order to observe the thermal disintegration.

From the results of microscopic observations, it was found that manganese played as an accelerator of grain growth in the wüstite and showed a little influence on the known features of the disintegration.

During the heat treatments, lattice constants of manganese-bearing wüstite increased over the stable limits, and those of deposited spinel increased with the increase of manganese content. On the other hand, those of metal phase remained unchanged.

From the results above mentioned, it was found that manganese distributed both in the disintegrated wüstite and the deposited spinel and was not included in the metal phase. It was also possible to discuss the mechanism of disintegration.

(Received August 8, 1966)

I 緒 言

ウスタイト (Wüstite) は酸化物半導体のひとつとみなされるものである。これは化学量論的な FeO ではなくて L.S. Darken, R.W. Gurry¹⁾ によって状態図が与えられているように FeO よりも酸素含有量の多いもので安定領域は 560°C 以上である。

半導体としてこのウスタイトを使用する場合にはこの相の熱分解が問題になる。これまでに溶融鉄または鉄板の不完全酸化によって得られたウスタイトについては熱分解機構を調べた研究^{2~5)} が発表されている。しかし焼結体については報告がなされていない。今後焼結体としてウスタイトを利用する可能性が考えられるので、著者らはウスタイト焼結体、特にマンガンを固溶したもの(これを本報告ではマンガノウスタイトと称する。)について熱分解機構を究明した。この結果いくつかの知見を得たのでここにその概要を報告する。

まず石英管真空封じ込みによる試料作製法によって所望の化学組成を有するほぼ単一ウスタイト相の試料を得た。この試料に種々の温度と時間で熱処理を施し、X線分析、金属顕微鏡観察を行なった。そして相平衡の観点から検討を加えた。

II 実験方法

実験に使用した原料は、鉄カルボニルを熱分解して得た微粒子鉄粉 (純度99.8%)、電解マンガンを粉砕して得たマンガ粉 (純度99.8%)、湿式法によって得た Fe_3O_4 粉を 10^{-3}mmHg , 800°C で 3hr 仮焼したもの3種である。これら原料を

* 慶応義塾大学工学部応用化学科 東京都小金井市前原町

の反応が起こるように秤量した。混合は鉄粉の酸化を防ぐためにアセトンを用いて乳鉢中で行なった。原料混合物を 3.3ton/cm^2 の圧力で加圧成形し、直径 10mm 高さ 6mm の円柱状成形体を作製し真空乾燥した。成形時には粘結剤は用いなかった。この成形体を 10^{-3}mmHg 以下の圧力で石英管中に封じ込んだ。加熱にはマッフル炉を用い 1000°C で 9hr 焼成した後、直ちに水中に投入石英管を破壊急冷して試料を得た。急冷に要した時間は 1min 以内であった。試料の組成は常に $1-x=0.91$ になるように定め、 y を 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.16 と変化させた。得られた試料は化学分析を行なって組成のずれを検討した。また X 線回折、組織観察によって試料はほぼ単一ウスタイト相であることを確認した。

これらの試料についてウスタイト相の熱分解過程を調べるために再びこれを 10^{-3}mmHg 以下の圧力で硬質ガラス管または石英管中に封入して 250°C から 520°C の温度範囲で種々の時間熱処理した。組織観察のためには塊状、X 線回折用には粉碎試料を用いた。格子定数の決定には Fe の $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ 両特性 X 線を使用し Nelson, Relay の図の外挿法を用いた。検鏡試料には多くの空孔が存在していたので、研磨はダイヤモンドペーストを使用して空孔周辺の結晶粒などが脱落しないように注意した。試片の腐食操作は、熱処理条件の相違により腐食の程度に変化が大きいため、0.5~15% までの HCl の水またはアルコール溶液を適当に選択して行なった。耐腐食性の大きい場合には HF 水溶液をも使用した。

III 実験の結果

(1) 式に基づいて配合し加熱後急冷して得られた試料は X 線回折、顕微鏡観察の結果ほぼ単一ウスタイト相からなっていた。これらの試料についての化学分析値と格子定数との関係は E.R. Jette, F. Foote⁹⁾ の結果とよく一致した。これを Fig. 1 の●点で示す。また(2)式に基づいて配合し加熱後急冷して得られた MnO を含む試料についても同様の操作により単一ウスタイト相であることを確かめた。得られた試料の格子定数と化学分析の結果をまとめたものが Table 1 である。これらの試

Fig. 1 Dependence of lattice dimensions of wustite on chemical composition.

料はいずれも多孔質であり、密度測定より求めた空孔率は 20~30% に達した。化学分析の結果によれば厳密には $1-x=0.91$ の値は保たれていないが、このずれは本研究の目的を妨げない範囲であった。また試料は真空中で熱処理を受けた後にも重量変化を起こしていなかった。

Photo. 1a, 1b には MnO を含まないものと、MnO を 16 mol% 含むものについて熱処理前の組織の例を示す。これによって MnO を固溶することにより著しく結晶粒径が大きくなる傾向がわかる。このような傾向が他の試料にも認められた。また MnO を含むものには結

Table. 1 Results of chemical and X-ray diffraction analysis

Sample No.	Lattice constant Å	Fe wt%	Mn wt%	Composition $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-(x+y)}\text{O}$
W- 1	4.29 ₇	76.6	0	$\text{Fe}_{0.94}\text{O}$
W- 2	4.28 ₀	76.0	0	$\text{Fe}_{0.91}\text{O}$
M- 1	4.30 ₀	75.2	0.81	$\text{Mn}_{0.01}\text{Fe}_{0.91}\text{O}$
M- 2	4.30 ₁	74.0	1.60	$\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{0.88}\text{O}$
M- 4	4.30 ₃	72.7	3.3	$\text{Mn}_{0.04}\text{Fe}_{0.87}\text{O}$
M- 8	4.30 ₉	70.0	6.6	$\text{Mn}_{0.08}\text{Fe}_{0.84}\text{O}$
M-16	4.32 ₂	62.7	13.2	$\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{0.73}\text{O}$

Photo. 1 Comparison of grain size of specimens fired at 1000°C for 9 hrs.
a) without MnO
b) containing 16 mol% MnO
(etched with HF 2% aq. solution)

晶粒界に光沢ある異相がわずかながら散見された。この異相は HF 水溶液によっても侵されにくい。異相の出現頻度は添加 Mn 量の増加とともに増す点より、おそらく金属マンガ粉砕時に混入した微量の耐火物質であろうと思われた。

これらの試料を 250°C で 100hr 熱処理した場合の結果を MnO を 4 mol % 含むものについて Photo. 2a, 2b に示す。Photo. 2a は腐食処理を加えないものであって、結晶粒界にすでに金属相が細い線状に析出しているのが見られる。これを腐食した Photo. 2b は W.A. Fischer ら³⁾ が溶融物から得たものについて報告した像とほぼ類似のもののである。このものの X 線回折図からはすでに相当量の金属鉄が認められた。しかしながら Photo. 2a に示すように顕微鏡組織では粒界に細く金属相が観察されたのみであった。これより粒子内の組織は準安定なウスタイト相とスピネル相ならびに顕微鏡では観察できない程度の微細な金属相 3 者が混在した状態と考えられる。また粒子界面あるいは空孔付近には粒子内よりも細かい組織が見られる。

400°C に熱処理したものはこれと異なった組織である。すなわち Photo. 3 に MnO を 2 mol % 含むものについてその有様を示すように、粒界または空孔周辺を囲んで複雑に集合した組織が見られる。

Photo. 4a は MnO を含まないもの、Photo. 4b は MnO を 8 mol % 含む試料をそれぞれ 520°C で 60hr 熱処理したものである。MnO を含まないものは粒界に金属相を析出しているが、これが細かくむしる球状あるいは連球状である。これに対して MnO を 8 mol % 含むものには球状金属相は少なく粒界に太く線状に析出した金属相が多い。どちらの場合も空孔部分に金属相が突出するようにして成長しているのが観察される。また

×830

Photo. 3 Microstructure of disintegrated MnO-bearing wustite (MnO 2 mol%) annealed at 400°C for 60 hrs (etched with HCl 0.5% EtOH solution).

×830

×830

Photo. 4 Microstructure of disintegrated wustite annealed at 520°C for 60 hrs.

a) without MnO

b) containing 8 mol% of MnO

(etched with HCl 0.5% EtOH solution)

Photo. 4b では Photo. 2b, Photo. 3 と類似の熱分解組織が見られる。

得られた各組成の試料中、MnO を 0, 4, 8, 16 mol % 含むものの 4 種類を選び十分粉碎した後 250°C, 400°C の各温度で熱処理を行なった。これら熱処理試料の X 線回折結果の一覧を Table 2 に示す。熱処理を施さないウスタイト相は MnO 固溶量増加とともに格子定数が増大し、P.K. Foster ら²⁾, W.A. Fischer ら³⁾が報告した結果と一致する傾向を示した。熱処理を施すとウスタイト相の格子定数はそれぞれ 0.03~0.04 Å 程度膨張した。スピネル相は各組成について数時間の熱処理で析出を開始した。なお熱分解初期においては散漫な回折図形が認められ、時間の経過とともにそれが鋭くなった。そして MnO 固溶量の増加とともに格子定数が増大していた。金属相はその析出開始が 250°C の場合は 400°C

×830

×830

Photo. 2 Microstructures of disintegrated MnO-bearing wustite (MnO 4 mol%) annealed at 250°C for 100 hrs.

a) not etched.

b) etched with HCl 0.5% EtOH solution.

の場合よりも長時間を要したが、いずれの組成の場合もほぼ同じ格子定数のものであった。

IV 結果の検討

本研究で用いた焼結によるウスタイト作製方法では粉末混合、加圧成形によるので試料内での金属濃度勾配を少なくすることができた。生成されるウスタイト相はすでによく知られたとおり酸素分圧によって組成を異にするはずであり、本実験で採用した封じ込みの方法では酸素分圧を制御することができなかった。しかし小容器中に減圧下で封じ込みを行なったので秤量混合した組成ときわめてずれの少ないほぼ完全な単一ウスタイト相に近い試料を作ることができた。またこの方法では異種の金属酸化物を添加することも容易であった。焼結せしめた試料の急冷には特に注意し、冷却がすみやかに行なわれるようにした。急冷する速度がおそいと溶解度の減少によるスピネル相が析出した。

試料を熱処理する場合、同一の温度、時間でも粉碎した試料を用いるか塊状試料を用いるかによって観察されるX線回折図形には変化が認められた。すなわち粉碎した試料の場合はスピネル相の析出が塊状試料よりも急速

であった。塊状試料の場合はウスタイト相の回折線が熱分解の初期段階では2本に分離する場合があった。この現象はMnOの固溶量とは無関係のようである。分離した回折線の一つは未処理試料の回折線と一致した。すなわち塊状試料内部では熱分解の進行に局在性があるのに対して粉碎試料の場合には粉碎時に加えられたひずみその他の原因により、その局在性が少なくなったものと考えられる。Photo. 5は、MnOを4mol%含むものを250°Cで20hr熱処理したものであって、熱分解が粒界、空孔周辺より進行しているが結晶粒内部までは進行していないことを示している。Photo. 6は同じ組成の試料を400°Cで10hr熱処理したものであるが、これでは結晶粒内にも非常に微細な熱分解組織が比較的均一な状態で見られる。結晶粒界あるいは空孔周辺ですでに析出結晶の再配列が進行している。O.K. Shabalina¹²⁾はこのような状態ではFeイオンの移動に伴って非常に微細な空孔が発生することを電子顕微鏡観察によって報告しているが、本実験では低倍率観察であるのでこれを確認することはできなかった。Photo. 5, 6に示した試料には金属相の発生はX線回折からも顕微鏡観察からも

Table 2 Dependence of lattice constants of wustite, spinel and metal phases on heat treatment.

heat treatment Sample No.	250°C				400°C			
	Time (hr)	Lattice constant (Å)			Time (hr)	Lattice constant (Å)		
		wustite	spinel	metal		wustite	spinel	metal
W-2	0	4.28 ₀	—	—	0	4.28 ₀	—	—
	3	4.30 ₅	8.40	—	1	4.29 ₉	8.40	—
	10	4.31 ₉	8.40 ₀	ambiguous	5	4.31 ₆	8.40 ₀	ambiguous
	20	4.32 ₃	8.40 ₀	2.87	20	4.32 ₂	8.39 ₈	2.87
	44	4.32 ₆	8.39 ₉	2.87	48	4.32 ₃	8.40 ₀	2.86 ₉
	100	4.32 ₅	8.39 ₅	2.86 ₉				
M-4	0	4.30 ₃	—	—	0	4.30 ₃	—	—
	1	4.31 ₅	8.41	—	1	4.32 ₆	8.41	—
	5	4.31 ₉	8.41 ₀	—	5	4.33 ₁	8.41	ambiguous
	10	4.32 ₇	8.40 ₈	ambiguous	10	4.33 ₄	8.40 ₉	2.87
	44	4.33 ₅	8.40 ₉	2.87	30	4.33 ₈	8.41 ₃	2.87
	100	4.33 ₇	8.41 ₀	2.86 ₈	44	4.33 ₇	8.41 ₂	2.86 ₉
M-8	0	4.30 ₉	—	—	0	4.30 ₉	—	—
	5	4.32 ₀	8.43	—	1	4.32 ₈	8.43	—
	10	4.32 ₈	8.42 ₇	2.87	5	4.33 ₉	8.42 ₂	ambiguous
	20	4.33 ₉	8.43 ₀	2.87	30	4.34 ₁	8.42 ₆	2.87
	48	4.34 ₂	8.43 ₄	2.86 ₇	44	4.33 ₉	8.42 ₆	2.86 ₈
M-16	0	4.32 ₂	—	—	0	4.32 ₂	—	—
	5	4.32 ₇	8.44	—	5	4.33 ₆	8.43 ₈	ambiguous
	12	4.33 ₂	8.44 ₀	2.87	10	4.34 ₂	8.44 ₅	2.87
	30	4.34 ₅	8.44 ₄	2.86 ₉	30	4.35 ₃	8.44 ₇	2.86 ₈
	47	4.35 ₇	8.44 ₇	2.86 ₇	60	4.35 ₃	8.44 ₈	2.86 ₉
	100	4.35 ₅	8.44 ₅	2.86 ₉				

認められなかった。

さらに熱処理を続けると、一たん分離したウスタイトの回折線は再び一つになりスピネル相の回折線が次第に強度を増した。ついで金属相の析出が見られた。一般的な関係は Table 2 から明らかである。Photo. 2 に示したものはすでに金属相を析出するまで熱分解が進行したものと思われる。すなわちウスタイト相はマグネタイト相を析出しつつみずからは Fe 含有量を増大して準安定状態に移り、この状態から金属相を析出する。Photo. 3 に見られた空孔あるいは結晶粒界を取り囲んだ複雑な組織も熱分解の局在性が一因をなすものと思われる。この組織は W.A. Fisher³⁾が報告したものと類似の形状であって、おそらく結晶粒子の表面部分がその結晶粒子内よりも急速に熱分解を完了した結果生じたスピネル相の集合組織と考えられる。そして Photo. 2

×830

Photo. 5 Local disintegration at initial stage of heat treatment (250°C 20hrs). Specimen containing 4 mol% MnO, etched with HF 2% aq. solution

×830

Photo. 6 Localized rearrangements of decomposed phases at initial stage of heat treatment (400°C, 10 hrs) Specimen containing 4 mol% MnO, etched with 0.5% HCl EtOH solution

の組織は Photo. 3 の組織に移行する中途の段階であって析出結晶の再配列のいまだ十分に進行していない状態と考えられる。

Photo. 4a に示したもののX線回折の結果によると、この場合はウスタイト相が相当程度熱分解して多くはスピネル相と金属相になっていた。そして結晶粒子内では黒点状に腐食されやすくなっている部分があった。これは残存するウスタイト相と金属相とからなるのではないと思われる。Photo. 4a は Photo. 4b のものとは結晶粒子内の組織に著しい相違が見られる。結晶粒径、MnO を含む不純物濃度などの条件の違いにより析出核の発生、それを中心とする析出相の成長に相違があるためと思われるが、現段階ではその原因を明らかにすることはできなかった。

X線回折の結果からもいくつかの興味ある事実が見出された。MnO を 4 mol% 含む試料について 250°C 400°C, 520°C の温度でそれぞれ 5 hr 熱処理したものの

Fig. 2 Comparison of X-ray patterns of disintegrated MnO-bearing wustite (containing 4 mol% MnO)

- a) annealed at 250°C for 5 hrs.
- b) annealed at 400°C for 5 hrs.
- c) annealed at 520°C for 5 hrs.

X線回折図形を比較したものがFig. 2である。250°Cのものよりも400°Cで熱処理したものにはスピネル相の回折線が明らかに強くなっており熱分解が一層進んだことを示している。520°Cのものにはすでに金属相が出現しているが、同時にスピネル相も強くあらわれており W. A. Fischer ら³⁾が報じたような金属相のみが先に析出する過程は見られなかった。その理由は試料の初期組成がすでに酸素過剰での安定限界近くにあることによるとも考えられたが十分確かではない。

MnO を含まないウスタイトは低温で熱分解する過程において結晶格子が膨張し準安定状態になることはすでに W. A. Fischer ら³⁾が報告している。Table 2 に示す単味のウスタイトについての結果からも格子の膨張が明らかに認められる。なおこの変化はFig. 1の直線で示した Jette, Foote が与えたウスタイトの固溶域内での格子定数変化の限界をはるかに越えている。ここで固溶限を越えても格子定数変化の直線性が保たれる準安定状態のウスタイト領域があるものと考えてこの直線の延長に実測の格子定数値を×点で記入すると Fig. 1 のようになる。これから判断すると化学量論組成の FeO に近い状態にまで Fe の含有量が増加したウスタイトができたように思われる。

MnO を含むものにもそれぞれ格子の膨張が見られる。その最大値は MnO 固溶量の増加とともに大きくなり、いずれも MnO を含まないものの最大値より大きな値である。これより熱分解中においてもウスタイト相中には Mn イオンが含まれていると思われる。一方析出するスピネル相も MnO 固溶量増加とともにその格子定数が大となっている。そしてそれぞれの組成については熱処理時間の経過とともにわずかではあるが格子定数が増大する傾向がある。よって析出するスピネル相中にも Mn が含まれていることは明らかである。

つぎに析出する金属相はウスタイト相中の MnO 固溶に関係なくほぼ一定の格子定数を有する。そしてこの格子定数が Fe のそれとほとんど同一の値である。吉田、渡辺、武井⁹⁾の高温下における Fe-Mn-O 三成分系の研究結果によると、FeO は MnO を多量に固溶しない範囲では Fe とは共存するが Mn とは共存しない。H. Schenck ら¹⁰⁾、W. A. Fischer ら³⁾の報告によると FeO 固溶体より Mn を析出する反応は起こりにくい。これらの平衡論的、または熱力学的知見より推して、本

Fig. 3 The relation between compositions and lattice constants of MnO-bearing wustite and deposited spinel in Fe-Mn-O diagram.

●, △ initial and disintegrated wustite; ○, × final and deposited spinel; () lattice constant.

実験の場合においても析出する金属相は Fe のみであってほとんど Mn を含まないものと考えられる。結局マンガノウスタイト相は含有する Mn イオンがウスタイト、スピネル両相に分配される形で熱分解すると思われる。

Table 2 に示した X線分析の結果を用いてマンガノウスタイトがスピネルと金属の2相に熱分解する過程の化学組成変化を追求する。Fig. 3 は Fe-Mn-O 三成分系の一部である。この上に熱分解前の試料の組成を●点で示した。

マンガノウスタイト相の準安定範囲は急冷温度によって異なるはずである。図には約 1000°C から急冷して得られる常温での相範囲を2本の太い実線で囲んだ。この範囲における相の格子定数は Mn と酸素の濃度によって異なり、等格子定数線は図中に一点鎖線で示したようになることと推定された*。

つぎに Fe₃O₄ と MnFe₂O₄ よりなる固溶体スピネルは Fe₃O₄ と MnFe₂O₄ とを結ぶ直線であらわし得るとし**、かつこの直線上でこの相の格子定数は直線的に変

* 酸素過剰の側の相範囲と格子定数は P. K. Fester ら⁷⁾の結果から推定した。Fe 過剰の側の状態はいまだ明らかでない。そこでさらに高温での W. A. Fischer ら³⁾の結果をそれほど大きな違いはないものとして利用した。

** この固溶体は簡単に1本の直線で表わされるものではなく幅を持つ曲線で囲まれるもののはずであるが、ここではウスタイトと共存する場合だけを考察するので酸素濃度の少ない限度を直線であらわすことにした。

化すると仮定した。そして Table 2 の熱処理温度 400°C における析出スピネル相の値をこの直線上に記入すると $\times$ 点のようになる。これによると Mn 含有量の大きい試料では熱分解の進行に応じて格子定数の増大、すなわち Mn 固溶量の増加が認められる。Mn 固溶量の少ない試料にはこのような現象が確かではない。なお、すでに述べたように熱分解で生じる金属はほとんど Mn を含まないから、試料が完全に熱分解したときのスピネルの組成は Fe と試料組成 $\bullet$ 点とを結ぶ直線の延長上にあるはずである。これを $\bigcirc$ 点で示した。図に見るように Mn 含有量の少ない試料では $\times$ と $\bigcirc$ とは大体一致するが、含有量の多い試料では両者の差が大きい。

さて $\bullet$ で示される試料が熱分解して最初徐々に $\times$ で示されるスピネルを析出するのであるから、試料中のウスタイトの組成は $\times \bullet$ を結ぶ直線の延長上に沿って変化する。これを図上に矢印 $\leftarrow$ で示した。ウスタイトの組成がある程度変化する、つぎに金属相も同時に析出するようになる。この段階になるとウスタイトの組成は $\times \bullet$ 直線延長上からはずれず、そして熱分解が完了に近づけば $\bigcirc \bullet$ 直線延長上にくるはずである。この実験では金属の析出量を定量することは困難であったためウスタイトの組成を定量的に追求するのは無理であったが、大体つぎのような推定ができた。

Mn 含有量の少ない試料では $\times \bullet$ 直線の方向と $\bigcirc \bullet$ 直線の方向とはあまり変わらない。したがってマンガンウスタイトはこの両方向の間を最初は $\times \bullet$ 直線延長に近く進み、金属相の析出に応じて $\bigcirc \bullet$ 直線延長に近づくと考えられる。このようにして M-4, M-8 試料について Table 2 の結果からウスタイト相の組成点を大体図上に求めることができる。これを Fig. 3 に $\triangle$ 点で示した。本実験では熱分解は完了していないが、それでも $\triangle$ の組成は図上に太い破線で示した FeO-MnO 直線上にきわめて近い点に達している。Fig. 1 に示したと同じようにマンガンを含むウスタイトの場合にも熱分解によってこのように化学量論的に近い組成のウスタイトが準安定の形で形成されるものと思われる。

Mn 含有量の多い試料 M-16 では $\times \bullet$ 直線と $\bigcirc \bullet$ 直線の方向が相当に違っている。そして分析結果を基にして、ウスタイトの組成は大体図上で示したように変化すると推定された。この場合にも熱分解は完了していないが、その状態においてさえもウスタイトの組成は FeO-MnO 直線上に近づいていることが注目される。

以上の結論にはかなり無理がある。そのおもなものは試料の熱分解が必ずしも各部一様におこっていないことである。析出相の量関係を化学的に定量できなかったことも結論を無理にしている原因である。結論を省みてあまり納得のゆかない点は Mn を多く含有する試料では

$\bigcirc \bullet$ 直線と $\times \bullet$ 直線の方向が著しく異なることである。これについて著者らは現段階では適当な理由をあげることができない。

以上のような分解中におこる各相の化学組成の変化から熱分解の機構がおのずからわかる。すなわち、高温に加熱され比較的多量の酸素を含有するマンガンウスタイト相は急冷によって常温まで準安定状態として存在するが、これを 400°C 程度までの温度範囲で加熱するとまずスピネル相を析出してウスタイト相は次第に酸素を失う。そしてある程度に到るとスピネル相と金属相とを同時に析出して消失するが、この際ウスタイト相は FeO-MnO なる化学量論的固溶体にまで近づく。

V 結 言

粉末成形焼成法によりマンガンウスタイトの多結晶焼結体を作製した。そして、その試料について MnO 16 mol% 固溶までの領域における熱分解の状況について調べた。変化の過程は必ずしも画一的ではなく複雑な様相を示していたが、得られた結果を要約すると大略つぎのようである。

- 1) マンガンウスタイトはこれを加熱すると 250°C 付近ではすでにスピネル相を析出していた。 400°C 付近では活発なスピネル相の析出が見られた。約 500°C 以上では金属相の析出も盛んとなった。
- 2) 熱分解に際して Mn はウスタイト相およびスピネル相の両相に分布した。
- 3) 析出金属相は Fe のみよりなり、ほとんど Mn を含まないと思われる。
- 4) マンガンウスタイトはその熱分解において複雑な組織となって観察された。そして添加した Mn が熱分解時における析出核の作用あるいは結晶再配列を助長する作用があるものと思われた。

5) 400°C までの温度における熱分解時のマンガンウスタイト相には結晶格子の膨張が認められ、準安定領域の存在が考えられた。

6) 熱分解過程にあらわれる各相の X 線分析の結果から分解中におこる各相の化学組成の変化を推定し、分解反応の機構を推定した。

本研究では主として熱分解時における様相について述べたため、マンガンウスタイトそのものが持つ性質については多く触れることがなかった。それらの性質の一部についてはあらためて報告する予定である。

本研究を遂行するにあたり御助言をいただいた本学吉田哲郎助教授に深甚の謝意をあらわす。

参 考 文 献

- 1) L.S. Darken and R.W. Gurry; J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 1398.
- 2) R. Collongues et al.; Compt. rend. 234 (1952), 728.

- 3) W.A. Fischer, A.H. Hoffmann and R. Shimada; Arch. Eisenfüttenw. 27 (1956), 521.
- 4) J. Manenc et al.; Compt rend. 256 (1963), 684.
- 5) O.K. Shabalina and G.I. Chufarov; Fiz. Metal. i Metalloved. 12 (1961), 697.
- 6) E.R. Jette and F. Foote; J. Chem. phys 1 (1933), 29.
- 7) P.K. Foster and A.J.E. Welch; Trans. Faraday Soc. 52 (1956), 1626.
- 8) W.A. Fischer and H.J. Fleischer; Arch. Eisenfüttenw. 32 (1961), 1.
- 7) 吉田, 渡辺, 武井; 日本化学会第15回年会 (1962)
- 10) H. Schenck et al.; Arch. Eisenfüttenw. 28 (1957) 517.

バックナンバーのお知らせ

当協会では協会誌「粉体および粉末冶金」並びに「講演概要集」のバックナンバーを取り揃えておりますので、ご入用の方は事務局までお申し込み下さい。(送料実費)

「粉体および粉末冶金」

Vol. 1 No. 1 (50頁)~No. 2 (30頁)	複写*	Vol. 7 No. 1 ~ No. 6	各250円
Vol. 2 No. 1 ~ No. 2	各150円	Vol. 8 No. 1 ~ No. 6	"
Vol. 3 No. 1 (27頁)~No. 2 (27頁)	複写*	Vol. 9 No. 1 ~ No. 6	"
Vol. 4 No. 1 ~ No. 4	各150円	Vol. 10 No. 1 ~ No. 6	"
Vol. 5 No. 1 ~ No. 2	各350円	Vol. 11 No. 1 ~ No. 6	"
Vol. 5 No. 3	250円	Vol. 12 No. 1 ~ No. 6	"
Vol. 6 No. 1 ~ No. 6	各250円	Vol. 13 No. 1 ~ No. 6	各400円

- 1) Vol. 1~Vol. 4 の会誌は、粉体および粉末冶金刊行会編
- 2) *は絶版につき写真複写代実費(1頁:A 5版 20円, B 5版 30円)
- 3) 上記会誌の合本を希望される方は実費にて斡旋いたしますのでお申し込み下さい。(期間:約1ヶ月, 費用:厚さ標準6cm 500円程度)

「講演概要集」

第2回	昭和33年度秋季大会講演概要集「粉体および粉末冶金」	5巻2号	250円
第3回	34年度春季大会	"	6巻2号
第4回	34年度秋季大会	"	6巻5号
第5回	35年度春季大会	"	7巻2号
第6回	35年度秋季大会	"	7巻5号
第7回	36年度春季大会	"	8巻2号
第8回	36年度秋季大会	"	8巻5号
第9回	37年度春季大会	"	9巻2号
第10回	37年度秋季大会	"	9巻5号
第11回	38年度春季大会	"	250円
第12回	38年度秋季大会	"	300円
第13回	39年度春季大会	"	300円
第14回	39年度秋季大会	"	300円
第15回	40年度春季大会	"	700円
第16回	40年度秋季大会	"	500円
第17回	41年度春季大会	"	1,200円
昭和40年春シンポジウム講演概要集			500円

申込先 京都市左京区下鴨森本町15 生産開発科学研究所内
 社団法人 粉体粉末冶金協会事務局
 TEL (78) 1107~9 振替口座 京都 3073