

## (253) スピネル型の鉄-チタニウム酸化物の生成について

鉄鋼短期大学 ○岩井秀哉, 辻野文三, 伊佐重輝

青 武雄

1. 緒言. 筆者らは前報<sup>1)</sup>で,  $TiO_2$  含有物と  $FeO$  とを共に含有する鋼試料を熱間圧延してそれから抽出した含有物中に, 少量の *Ilmenite* の他にこれとは異なる多量の鉄, チタニウム複合酸化物が存在することを見出した. この複合酸化物は X 線回折試験によると, 明瞭な *diffraction pattern* を示したか ASTM card では同定できなかった. この詳細に調べると *Jacobsite* ( $MnO \cdot Fe_2O_3$ ) の *diffraction pattern* にほとんど一致しているところから, スピネル型の複合酸化物であると推定し, 仮に X スピネルと名付けた.

本実験はこのスピネルの本質を明らかにするために諸種の実験検討を行い, かつ  $800 \sim 1200^\circ C$  の温度範囲における生成速度を X 線的に測定して, 生成反応における活性化エネルギーを求めて生成の難易を考察した.

2. 実験方法. 結果および考察. 前述のようにこのスピネルは鋼塊の熱間圧延過程において,  $TiO_2$  と  $FeO$  両者間の固体反応の結果として生成されたものであることは明らかであるから, 本実験の供試材料としては  $FeO$  と  $TiO_2$  あるいは  $Fe$ ,  $Fe_2O_3$  と  $TiO_2$  の固体混合粉末を用いた. X スピネルの E. P. M. A. 分析の結果を参考にいて, 前記混合粉末の  $FeO$  としての含有量が  $50 \sim 80\%$  になるように, それぞれ含有量の異なる数種の試料を配合し十分混合した後,  $3 \pm /cm^2$  の圧力で所定の大きさに加圧成形した.

この試料をアルミナボートに入れて石英反応管中に置き,  $Ar$  雰囲気中  $1200^\circ C$  で 6 時間の焼成を行い冷却した後  $4 \mu$  以下に粉砕し, X 線回折によつて X スピネルと同じ *pattern* を示す試料を求めた. その後この試料を化学分析法でできる限り形態別に定量した. その結果このスピネルは *Pseudo-brookite* ( $2FeO \cdot TiO_2$ ) であることが明らかになった. いたかつてこの複合酸化物に関する T. F. W. Barth's の報告および前記の *Jacobsite* の結晶構造を参考にすると, 二れの結晶構造はスピネル型の立方晶で格子定数  $a_0 = 8.499 \text{ \AA}$  になるものと推定する.

つぎに熱間圧延過程における  $2FeO \cdot TiO_2$  の生成は, 拡散過程を律速とする物体間の反応にもとづくものと考え, 前述のように生成過程における活性化エネルギーを求めて生成の難易を考察した. まず各反応温度における生成速度曲線を求め, 既に発表されている固体反応の速度式のうち最もよく適合する式を調べたところ, 焼成時間が 40 分以内ではつぎに示す Jander の式によく適合することを知りかた.

$$\{1 - (1 - \alpha)^3\}^2 = Kt \quad (\alpha: \text{生成量}, t: \text{反応時間}, K: \text{速度定数})$$

そこで Arrhenius の式を用いて,  $\log K$  と  $1/T$  の関係直線の勾配から活性化エネルギーを求めると,  $FeO$  と  $TiO_2$  混合試料の場合は  $36.8 \text{ Kcal/mole}$ ,  $Fe, Fe_2O_3$  と  $TiO_2$  混合試料については  $30.5 \text{ Kcal/mole}$  となった. 既に報告されている他のスピネルの活性化エネルギーに比べると, 小さい値であるからこの複合酸化物の生成は, 比較的容易であると考えられる.

文献 1) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 53 (1967), P. 870.