

(35)

酸化鉄単結晶の還元

北海道工業開発試験所

○佐山惣吾 植田芳信
横山慎一

1. 緒言 酸化鉄を還元する際に繊維状金属鉄が生成し異状膨脹が起る場合がある。著者らは前報¹⁾においてこの異状膨脹は還元下における酸化鉄結晶の不安定な組織に因縁があると考えた。すなわち膨脹性の強い鉄石は一般的に微細な規則性のある組織を示し、膨脹性の弱い鉄石は不規則なモザイク状組織を示すことを明らかにした。これまで用いて来た試料は天然鉄石であり、結晶面の判定は不正確であったが、今回は単結晶を用い還元過程における酸化鉄の結晶面の反応を、主として走査電顕により観察した。

2. 供試料 知床産C面の発達した板状Fe₂O₃単結晶(へき開面(0001)(10 $\bar{1}$ 1)), ブラジル産薄片状Fe₂O₃鉄石(へき開面(0001)), 香焼産八面体Fe₃O₄単結晶, 水熱合成による人工八面体Fe₃O₄の4種類である。

3. X線回折 知床産Fe₂O₃単結晶(写真1)をCO-CO₂混合蒸気中において750℃, 30分加熱し, Fe₃O₄, FeO, Feの各酸化物まで還元した。平坦な面に対し回折を行なったところ, Fe₃O₄については(111)(222)(333)(444)のみが, FeOについては(111)(222)のみが, Feについては弱い(110)の回折線のみがみられ, Fe₂O₃の[0001]がFeの(111)と一致することか期待されたが, (222)の回折線が弱すぎるためかみられなかった。写真2~5に各酸化物のラウエ像を示した。この写真より単結晶を還元するとFe₂O₃のC面はエピタキシユア²⁾により了了²⁾シヨ²⁾ンによりFe₃O₄(111), FeO(111), Fe(111)と変化することか確認できた。なおラウエ像と写真1のFe₂O₃単結晶の方向は対比でき、すなわち写真2のFe₂O₃像の縦方向は[10 $\bar{1}$ 0]である。

4. 電顕観察 Fe₂O₃単結晶を用いた実験はすでに行なわれており²⁾COおよびH₂により結晶面の還元性が異なることが述べられている。Fe₂O₃単結晶をFe₃O₄に還元するとC面は安定であるが、その断面方向はC面に平行なステップが現れる。Fe₃O₄をFeOまで還元したときも(111)は安定である。H₂還元ではCO還元と比較しステップ状組織はやや小さい。金属鉄まで還元すると、COおよびH₂の間に大きな変化が現れる。H₂還元ではFeOの(111)およびその断面とほぼ同様な組織を示すが、CO還元ではFeOの(111)に平行な方向に繊維状金属鉄の成長がみられる。特に成長の著しいのはFe₂O₃の[2 $\bar{1}$ 10]でありFe₂O₃の2つのへき開面が²⁾つくる方向と一致している。写真6, 7は金属鉄の伸びる経過であり、根本成長であることが分る。

5. 考察 前報において繊維状金属鉄には化合物系が高いことを明らかにした。繊維状金属鉄の生成はFe₂O₃のC面に平行なゆるんだ不安定な面内にCO還元が²⁾進み金属鉄中に炭素が固溶し拡散が容易になり、特定方向に²⁾根本より繊維状鉄が成長することかその機構の一つとして考えられる。

1) Proceeding of the first international conference on the compaction and consolidation of particulate matter 1972 2) 学振59巻76回会議資料旧専工鉄中央研, 1967.

