

(48) 合成雲母状 Fe₂O₃ の還元

北南誠 大工誠* 佐山忍吾 植田芽信 西川泰則
信岡聡一郎* 阿度和明*

1. 諸言 Na₂B₄O₇ を溶剤としたフラックス法により育成した Fe₂O₃ 単結晶は、フラックス中の Na 分のドーピングはほとんどない。また Na₂B₄O₇ に K₂CO₃ を混合したフラックスにより育成した Fe₂O₃ にも K 分のドーピングはほとんどない。したがって前報¹⁾ 人工 Fe₂O₃ 結晶の還元において、還元膨脹におよぼす Na₂O および K₂O 添加の効果について実験するために、フラックス法で育成した Fe₂O₃ 結晶の C 面上に Na₂CO₃ および K₂CO₃ の粉末を置き加熱し、これらアルカリ金属を反応させたものを試料とした。Emde²⁾ は K₂CO₃ を添加して焼成した Fe₂O₃ ペレットでは、Fe₂O₃ 中にはほぼ一様に K が分布していることを EPMA により認めている。著者らはアルカリ分が結晶中に均一に分布する Fe₂O₃ を試料に用いて還元実験を行なうことが必要であると考えた。著者信岡らは水熱合成法による径約 50μ、厚さ約 1μ の六角板状 Fe₂O₃ 単結晶を育成している。これは Micaceous Iron Oxide (MIO) と呼ばれ、濃厚な NaOH または KOH 水溶液を用い加圧水熱処理を行なうため、生成した MIO 中には若干の Na または K 分を含む。本報では大工誠³⁾ において育成した MIO を試料に用いて還元実験を行なった結果を述べる。

2. MIO の育成 Fe₂(SO₄)₃ 0.5% 水溶液 200cc に NaOH を 100~350g 入れ全量を 300cc とする。このとき Fe(OH)₃ の沈澱が生成し、沈澱は母液とともに銀製フラスコに入れオートクレープ中に置く。オートクレープを 200°C (約 14kg/cm²) に 2 時間保持したのち放冷すると、水熱反応によりフラスコ中に MIO が成長する。加えて NaOH が 100~300g と増加するに従い Fe₂O₃ 結晶は 5→50μ と大きくなる。これより NaOH が多くなるとナトリウムフェライトと思われる結晶が生成するため大きな MIO は得られなくなる。K₂O を用いてもほぼ同様な条件で MIO が育成できる。NaOH 中で育成した MIO 中の Na 分は 0.12%、K₂O 中で育成したものの K 分は 0.20% であった。

3. 実験結果 写真 (a) に NaOH 溶液中で育成した MIO を示した。平坦な面は Fe₂O₃ の C 面である。(b) に CO 気流中において 750°C、10 分還元した場合を示したが、C 面上にも繊維状金属鉄の成長がみられる。これは天然 Fe₂O₃ 単結晶⁴⁾ またはフラックス法 Fe₂O₃ 単結晶¹⁾ の還元とは非常に異なった現象である。(可能な限りこれらの単結晶の C 面上には繊維状金属鉄の成長はみられない)。(c) に CO 中 750°C 25 分還元した場合を示したが六角板状の形は消え、ほとんどが繊維状金属鉄となる。この理由は Na⁺ イオン⁵⁾ Fe₂O₃ の結晶格子中に欠陥をもたらし、そのため Fe₂O₃ の C 面上にも鉄核の生成が速くやみくなり、また Fe²⁺ イオンの拡散も容易になるためと考えられる。(d) には H₂ 中 750°C 15 分還元した場合を示したが、繊維状金属鉄の成長は僅かである。(e) は K₂O 溶液中で育成した結晶を CO 中 750°C 10 分還元した場合で、NaOH 溶液中で育成した MIO と同様に C 面上にも繊維状金属鉄が成長する。

1) 佐山, 植田, 西川: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, p. 373 2) H. Emde: Stahl u. Eisen, 90 (1970), P. 667
3) 信岡, 阿度: 工業化学, 69 (1966), P. 1899 4) 佐山, 植田, 横山: 鉄と鋼, 61 (1975), P. 2160



(a) X 500 (b) X 1500 (c) X 1500 (d) X 1500 (e) X 5000