

© 1990 ISIJ

論 文

ガラス-結晶法による塩化鉄焙焼酸化鉄の高純度化

井 上 亮*・水 渡 英 昭*²

Purification of Roasted Iron Oxide Product from Waste Pickling Liquor by Glass-Ceramic Method

Ryo INOUE and Hideaki SUITO

Synopsis :

The experiment has been carried out for the purification of α -Fe₂O₃ by the glass-ceramic method. After melting the roasted product of the waste pickling liquor with Na₂O-B₂O₃ fluxes having the Na₂O/B₂O₃ (mole ratio)=1/2-1/5, the glass samples obtained by rapid quenching crystallized at temperatures ranging from 550 to 1000°C for 55 s to 24 h. The separation of the precipitated α -Fe₂O₃ from the flux was conducted by wet chemical treatment with water and dilute HCl solution, after which high purity and fine α -Fe₂O₃ crystals were obtained. The impurity contents, Fe yield, and crystal shape and size have been investigated as a function of crystallization time, temperature and flux compositions. Dissolution of the crystallized fine α -Fe₂O₃ particles by dilute HCl solution in stepwise manner, and subsequent analysis of impurities in each stage showed that the contents of Si, Na, B, Ca, and Al were enriched on the crystal surface.

Key words : glass-ceramic method; purification; iron oxide; sodium borate; roasted product of waste pickling liquor.

1. 緒 言

フェライト系磁性体の主原料である α -Fe₂O₃ 中の不純物および粒度分布は磁気特性に著しく影響をおよぼすことが知られている。特に、不純物濃度については日本工業規格 (JIS-K-1462) の 1 種以上の純度が要求される。このため、従来、湿式処理で得た鉄塩結晶を酸化焙焼する種々の方法が用いられているが、酸根 (SO₄²⁻, Cl⁻) を完全に除去できないという欠点がある。

一方、酸化物をフラックスで熔融し急冷してガラス化させた後に再加熱により結晶化させるガラス-結晶法 (ガラス-セラミック法)¹⁾ は、酸化物の粒度分布及び形状を制御する上で優れた新技術であると考えられる。また、著者らの一人は、高温で鉄鉱石を Na₂O-B₂O₃ 系フラックスに溶解し凝固過程で晶出させることにより高純度 α -Fe₂O₃ 粒子が得られることを報告した²⁾。

本研究では、高純度酸化鉄微粒子の製造法の検討、およびその際の不純物元素の挙動を解明することを目的として、ハードフェライト用塩化鉄焙焼酸化鉄 (JIS-3 種合格品) を Na₂O-B₂O₃ 系フラックスに溶解し、急冷して得たガラスを再加熱することにより、ガラス (または

液体) 中に粒径が整った高純度 α -Fe₂O₃ 微粒子を析出 (または晶出) させる実験を行った。

2. 実 験 方 法

ガラス-結晶法及び結晶化後の湿式処理により酸化鉄とフラックスとを分離するためのフローシートを Fig. 1 に示す。Fe₂O₃ 原料として用いた塩化鉄焙焼酸化鉄 (鋼板表面の酸化被膜を塩酸で洗浄した廃液から FeCl₂ を晶出させ、酸化焙焼して得た α -Fe₂O₃) 及びフラックス原料である無水 Na₂O·2 B₂O₃, B₂O₃ の化学組成を Table 1 に示した。この塩化鉄焙焼品 4~5 g と Na₂O-B₂O₃ 系フラックス ($X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 1/2 \sim 1/5$) 15~16 g を混合し、大気下で Pt りつぼ中、1320°C で完全に溶解した後、Pt 棒で攪拌しながら約 10 min 保持した。その後、上下両面水冷の Cu 板ではさみながら急冷し、厚さ 0.2~1 mm のガラス試料を得た。塩化鉄焙焼品濃度は、 $X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 1/2$ 及び 2/5 では 25%, 1/3, 1/4 及び 1/5 では 20% とした。Na₂O·2 B₂O₃-Fe₂O₃ 系状態図によれば、1320°C での Fe₂O₃ 溶解度は 54%³⁾ あるいは 59%⁴⁾ である。本実験では塩化鉄焙焼品濃度 25% の場合でも、水冷 Cu 板による急冷速度が十分でな

平成元年 9 月本会講演大会にて発表 ISIJ Int., 30 (1990) 9 に掲載 平成 2 年 1 月 16 日受付 (Received Jan. 16, 1990)

* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D. (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

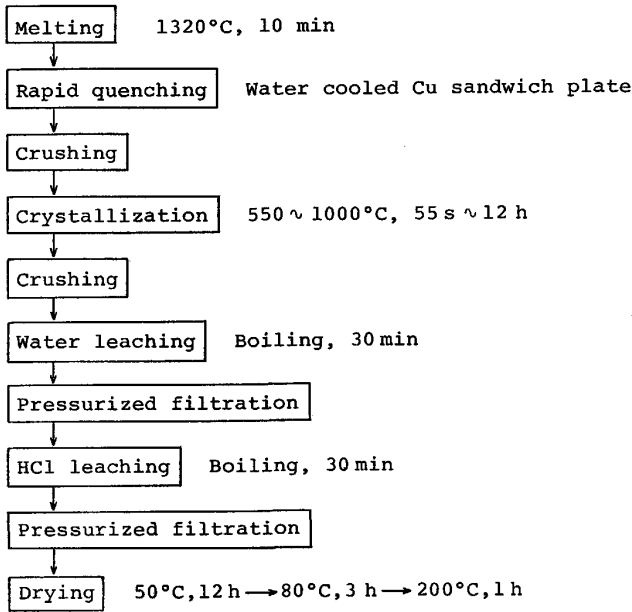


Fig. 1. Flow sheet of the glass-ceramic method and the wet chemical treatment.

Table 1. Chemical compositions of roasted product of waste pickling liquor, anhydrous $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, B_2O_3 , and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

	RPWPL*	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	B_2O_3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
					After HCl washing
Si	131	78	45	5	3
Al	256	<20	<20	8	3
Mn	2 260	<5	<5	69	47
Ca	191	48	9	3	tr.
Mg	84	<5	<5	2	0.5
Ti	22	10	<5	27	29
B	<1			16	9
Na	120			<5	<5

* Roasted product of waste pickling liquor

いことにより、酸化鉄の微細な結晶が試料中心部に晶出したものもあった。そこで、本研究ではいずれの $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比の試料についても、完全にガラス化した部分のみを 1 mm 以下に粉碎し、その 5 g を Pt 皿上で結晶化させた。このガラス試料中に Fe_2O_3 結晶が晶出していないことは、後述する湿式処理によって確かめた。

ガラス試料の組成と Fe_2O_3 の結晶化温度の関係を求めるために、74 μm 以下に粉碎したガラス試料について、昇温速度 10°C/min で示差走査熱量測定を行った。その結果を Fig. 2 に示す。 $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比が 1/4 から 1/2 へと変化するにつれて、酸化鉄の析出による発熱反応開始温度 (p 点) は 580°C から 560°C へと低温側に移行し、ガラスの融解による吸熱反応開始温度 (m 点) も 760°C から 670°C へと低下している。 $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 3/2$ 、塩化鉄焙焼品濃度 45% のガラス試料では析出物は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ であり、湿式処理において Fe_2O_3 は酸易

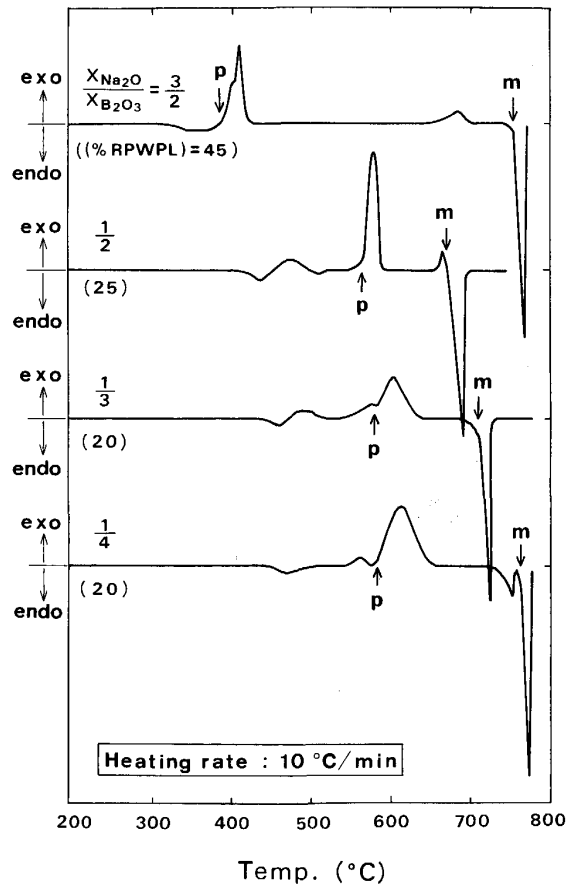


Fig. 2. Relationship between composition of glass and crystallization temperature obtained by differential scanning calorimetry.

溶性となるため、 Fe_2O_3 の回収率は著しく低下した。

これらの結果より、結晶化処理は大気下で温度を 600 ~ 1000°C、試料を炉内に装入後の処理時間を 55 s ~ 24 h とし、比較のために 550°C でも実験を行った。結晶化処理後は He 吹付けまたは水中に浸漬することにより急冷した。Fig. 2 のガラス試料の融点以下での結晶化処理は、厳密に言えばガラス相から酸化物が析出する従来のガラス-結晶法と同じではない。しかし、短時間の結晶化処理ではガラスは完全には融体化しておらず、その粘性は高いと考えられる。この状態ではイオンの拡散は遅いことから、ガラス-結晶法とほぼ同様の現象が起きていると思われる。

結晶化処理後、テフロンピーカー内で試料重量の 100 倍量の蒸留水および HCl (2 + 100) で 30 min 試料を煮沸し、加圧ろ過を行った。ろ過物を 50°C から 200°C まで段階的に昇温しながら乾燥し、分析および SEM 観察に供した。

得られた酸化鉄試料について誘導結合プラズマ発光分光光度法 (ICP 法) で定性分析した結果、不純物元素は

Si, Mn, Al, Ca, Mg, Ti, Na および B であることが判明した。そこで Na は原子吸光光度法 (JIS-M-8204), その他の元素は超高純度 Na_2CO_3 によりアルカリ融解した後 HCl で温浸し ICP 法により定量した。

得られた酸化鉄粒子内での不純物偏析を調べる実験では, 酸化鉄試料をテフロンビーカー中で (3+50)~(1+10) の HCl により 10~20 min 煮沸し, 加圧ろ過後ろ液を ICP 法により分析した。この処理中酸化鉄はその形状をほぼ保ちながら溶解することが SEM 観察により明らかになったので, この溶解が等方的に起こると仮定して, ろ液中の Fe 量から, 酸溶解による酸化鉄粒子の体積変化を算出した。

なお, 本実験で得られた酸化鉄はいずれもわずかな磁性を有していた。酸化鉄中の二価鉄を重クロム酸カリウム滴定法 (JIS-M-8213) により定量したが, ほとんど検出されなかった。さらに, X 線粉末法による同定では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のみが認められた。これらの結果から, 本実験条件下で酸化鉄は弱い磁性を持つ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (寄生磁性体)⁵⁾ であるとみなすことができる。

3. 結果および考察

3.1 不純物濃度におよぼす諸因子の影響

3.1.1 処理時間

$X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/2, 1/3, 1/4$ のガラス試料を 550°C で 5 min~24 h 結晶化処理した際の析出 Fe_2O_3 中の不純物濃度の経時変化を, Si, Mn, Ti および Na について Fig. 3 に示す。図中の () 内の数値および時間 0 における \times 印は塩化鉄焙焼品中の各不純物濃度 (ppm) を表す。 $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/3, 1/4$ のガラス試料を処理した場合, 前述した 8 種類の不純物の各濃度は時間の経過と共に徐々に減少するか, または一定値を示す傾向にあった。一方, $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/2$ の場合, Na 濃度は 10 min まで, 他の Mn 以外の不純物の濃度は 20 min まで増加し, その後徐々に減少した。特に, 20 min における Si, Ti, Na の濃度は塩化鉄焙焼品より高かった。この理由は, 塩化鉄焙焼品の他に Table 1 に示したフラックス原料からも不純物が系に入り込むことによると考えられる。10 min から 20 min の間に不純物濃度が増加する理由は明らかでないが, 後述する粒子の大きさの経時変化 (3.3 項, Fig. 8) において 10 min から 20 min の間の結晶粒子成長速度が大きいことから, その理由を次のように考えた。結晶の成長速度が大きい場合 Fe_2O_3 結晶とガラス相との界面における不純物の分配係数が平衡値より大きい状態で結晶が成長すると考えられる。さらに, 大きい粒成長速度の故に, Fe_2O_3 結晶とガラス相

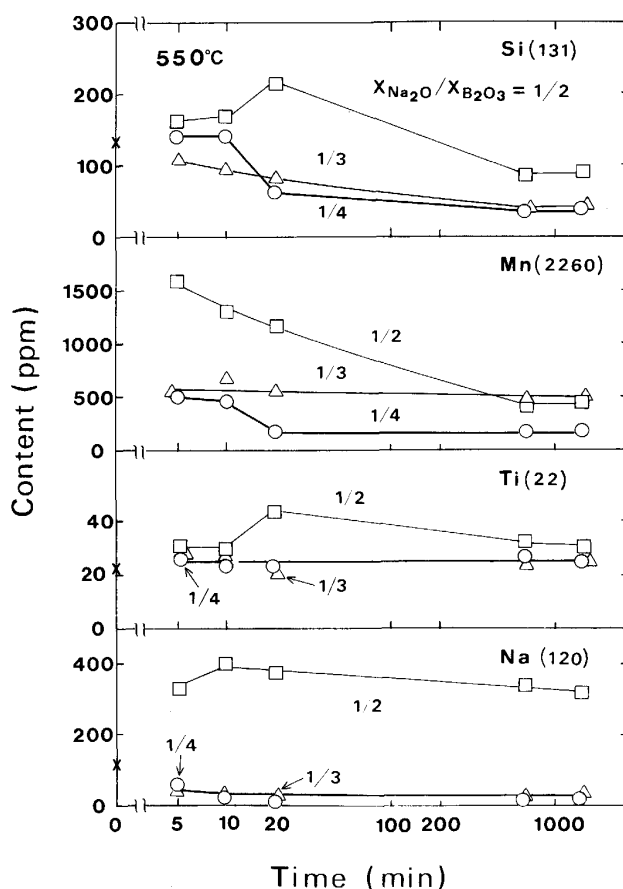


Fig. 3. Contents of Si, Mn, Ti and Na in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ plotted against time in the treatment at 550°C .

の界面において, ガラス相側の不純物が成長する結晶によって捕捉されてしまう現象も考えられる。急激な結晶成長がおさまり定常状態になれば, 結晶-ガラス界面における不純物の分配が平衡値に近づき, またガラス相側の不純物が結晶成長面に捕捉されなくなるため, 結晶全体の不純物濃度は低下する。

Fig. 3 の結果および他の不純物濃度の経時変化から, 24 h 結晶化処理した際の不純物濃度はほぼ $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/2 > 1/3 \geq 1/4$ であった。

900°C の実験では, $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/3$ 及び $1/4$ の試料について, 不純物濃度の経時変化を調べた。 $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/4$ のガラス試料を用いた実験結果を, Si, Mn, Al, B について Fig. 4 に示す。結晶化初期には, ガラス試料が 900°C になるまでの間に起こる, 核発生に続く急激な粒成長において, 先述したように, 固液界面における不純物の分配係数が平衡値より大きいこと, 及び, 固液界面において液相側の不純物が結晶に捕捉されることにより不純物濃度は高くなる。その後 Si, Al, B の各濃度は時間と共に減少するが, 他の不純物ではほぼ一定値であった。12 h 後には Ca, Ti 以外の不純物濃度は上

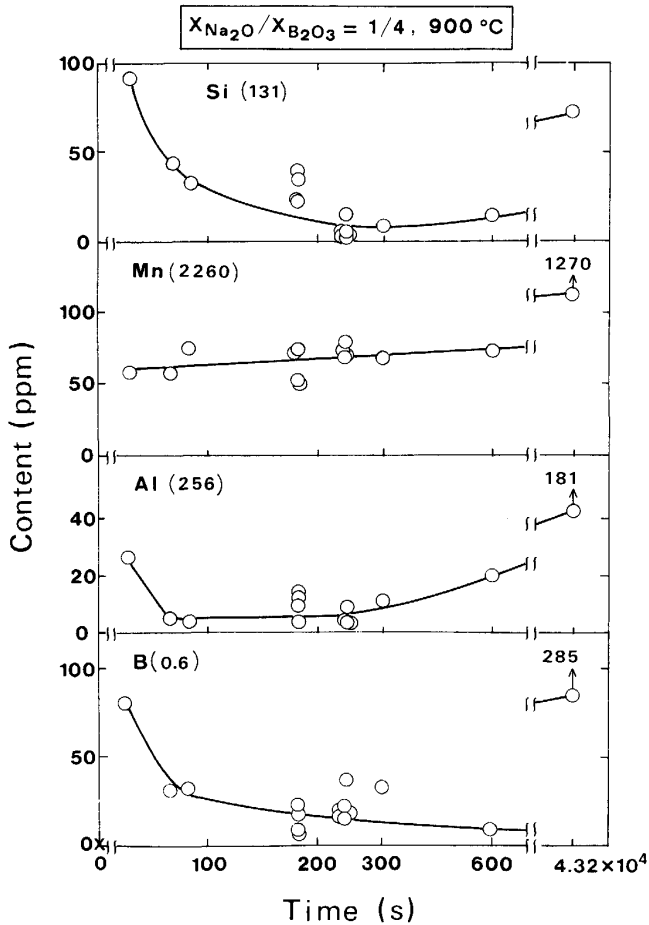


Fig. 4. Contents of Si, Mn, Al and B in α -Fe₂O₃ plotted against time in the treatment with $X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 1/4$ at 900°C.

昇した。 $X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 1/3$ の試料でも同様の傾向を示したが、12 h 後の不純物濃度上昇は $X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 1/4$ の場合よりも大きかった。12 h 結晶化処理したものについて SEM 観察した結果、2~10 μm の多面体結晶の他に 0.1 μm 以下の球状のものが存在していた。

$X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 1/3$ および $1/4$ のガラス試料を 1000°C で結晶化処理した実験では、Ca, Ti 濃度は他の温度での処理と同様に時間に依存せずほぼ一定値を示した。Si, Al, B の各濃度は 900°C におけると同様に 80 s まで減少し、その後徐々に増加した。他の不純物は時間と共に徐々に増加した。12 h 結晶化処理した試料には、2~16 μm の多面体結晶の他に約 0.1 μm の球状のものが存在していた。

長時間結晶化処理した場合、多面体結晶の他に 0.1 μm 程度の球状結晶が存在すると不純物濃度が増加していた。そこで、この微細な球状結晶に不純物が濃化していることを確かめるために、次の実験を行った。

$X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 1/3$ および $1/4$ のガラス試料を 900°C

で 12 h 結晶化処理することにより得られた Fe₂O₃ を超音波により蒸留水中に分散させ、開孔径 1 μm のメンブランフィルターで吸引ろ過することにより分級した。ろ過の際、約 0.1 μm の球状結晶は凝集したため、これを完全に分離することはできなかったが、フィルター上に残った Fe₂O₃ を分析したところ、Ca, Ti 以外の不純物濃度は低値を示した。約 0.1 μm の球状結晶中への不純物の濃化は明らかである。

この微細結晶の生成原因については次のように考えた。後述する鉄歩留りの時間依存性から、結晶化初期にはガラス試料の温度上昇に伴って多量の酸化鉄が晶出し、その後時間と共に、その処理温度における Fe₂O₃ 溶解度まで再溶解すると考えられる。この傾向は結晶化温度が高いほど著しい。すなわち、時間と共にフラックス中の Fe₂O₃ 濃度は高くなることから、凝固の際の温度降下において Fe₂O₃ は晶出しやすくなる。凝固時の晶出 Fe₂O₃ が微細な球状結晶になると思われる。先述したように、急激な結晶成長の際に不純物が結晶中に取り込まれること、および、後述する不純物濃度の温度依存性において低温で結晶化した Fe₂O₃ ほど Ca, Ti 以外の不純物濃度が高いことから、凝固時に晶出した Fe₂O₃ 中の高い不純物濃度が理解される。

3.1.2 フラックス組成

結晶化温度 800°C、処理時間 5 min における各不純物濃度と $X_{Na_2O}/X_{B_2O_3}$ 比との関係を Fig. 5 に示す。Fig. 2 の熱分析結果から明らかなように、この温度ではいずれのガラス試料も融体となる。Fig. 5 において Ca, Ti, Mg の各濃度はフラックス組成に依存せず一定とみなせる。Si, Al 濃度は $X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 1/2$ で高い値を示すが、それ以下ではほぼ一定である。ただし、 $X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 1/5$ で Al 濃度は増加する。Mn, Na, B の各濃度は $X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 2/5$ より大きくなるに伴い高くなる。

3.1.3 処理温度

$X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 1/4$ のガラス試料について、処理時間 5 min における各不純物濃度と処理温度との関係を Fig. 6 に示す。Fig. 2 によればこの試料の融点は 760°C であるので、Fig. 6 中の 700°C 以下の各実験点はガラス相中での析出、800°C 以上のものは融体からの晶出である。Fig. 6 において、Ca, Mg の各濃度は温度に依存せず一定であるが、Ti 濃度は温度上昇と共に徐々に増加する傾向を示している。他の不純物濃度は温度上昇に伴って低下し、Si, Mn, Al, B の各濃度は 800°C 以上で一定値を示す。Si, Mn, Na の各濃度は 1000°C では増加する。ただし、3.1.1 項で述べたように、1000°C の結晶化処理では Ca, Ti 以外の不純物の濃度は時間の

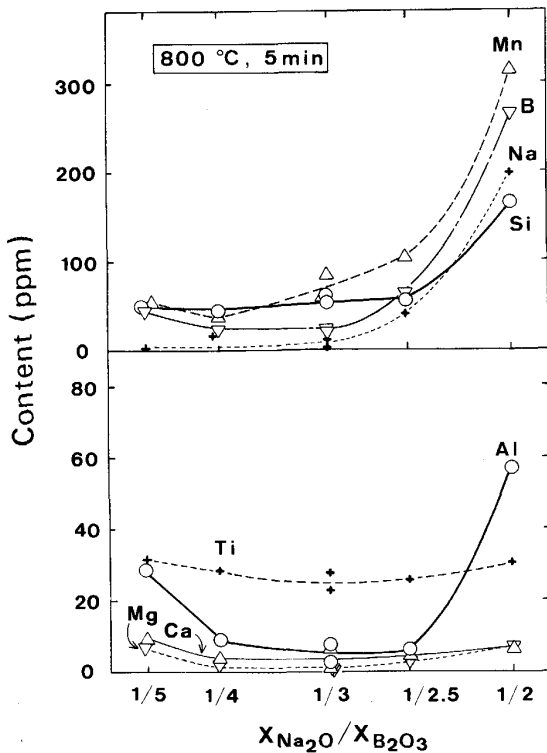


Fig. 5. Relationship between impurity contents in α - Fe_2O_3 and $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3}$ ratio in the treatment at 800°C for 5 min.

経過と共に増加したため、Fig. 5 に示した 5 min の値は最も低い濃度を表してはいない。

3.2 鉄歩留り

ガラス試料中の酸化鉄量に対する Fe_2O_3 結晶量の割合を鉄歩留りと定義し、ガラス試料中の酸化鉄量はガラス試料を作る際の装入量から、 Fe_2O_3 結晶量は Fig. 1 の方法で得られた Fe_2O_3 を秤量することにより求めた。

結晶化処理後の試料を Fig. 1 の方法で湿式処理する際、 HCl (2+100) による煮沸において Fe_2O_3 結晶が溶解する可能性がある。そこで、煮沸時間を 1 h および 2 h とし、酸溶液中の Fe 量の変化を調べた。その結果、Fe 量は 30 min とほぼ同じ値であったことから、酸による Fe_2O_3 結晶の溶損は、 HCl 濃度が低いため無視できるほど少ないことがわかった。

湿式処理の第 1 段階での蒸留水による煮沸の際、溶液の pH 値が高くなるため、フラックス中に溶存していた Fe_2O_3 が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の微粒子となって溶液中に晶出する。これは長時間の加熱によって β - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に変化し⁶⁾、その後の希 HCl による煮沸処理に対して難溶性となる可能性がある。そこで、蒸留水による煮沸処理を省略し、結晶化処理した試料を希 HCl で直接煮沸した。この際、 HCl 濃度はフラックス中の Na_2O からの NaOH 生成量を中和するのに必要な分を増量した。煮

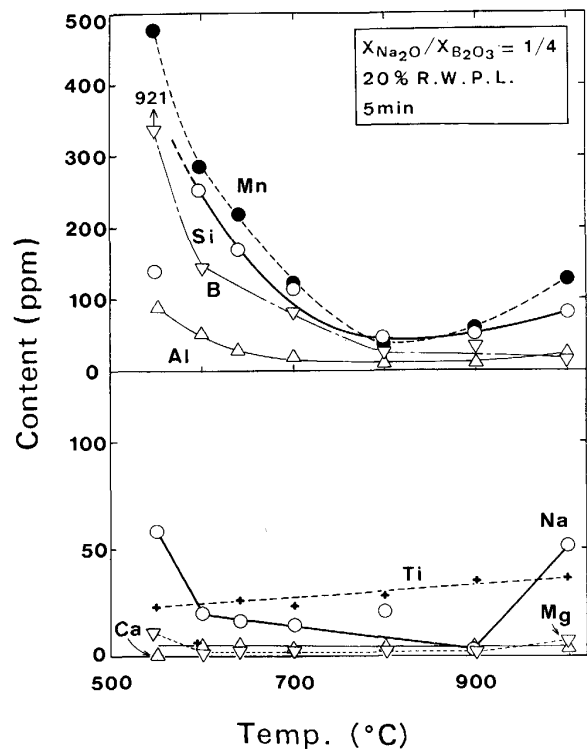


Fig. 6. Temperature dependence of impurity contents in the treatment with $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/4$ for 5 min.

沸処理後の溶液中の Fe 量は Fig. 1 の湿式処理によるものと比較して 2% 上昇したにすぎず、 β - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の生成量はわずかであるといえる。

Fig. 7 に $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ の各結晶化温度における鉄歩留りの経時変化を示す。

前述したように $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/3$ および $1/4$ の試料は 700°C では固体であり、300 s までは時間と共に析出 Fe_2O_3 がゆっくり成長するため鉄歩留りは増加する。一方、 $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/2$ の試料は融体であり、 Fe^{3+} イオンの拡散は固体中より速い。それ故、結晶化初期に、 700°C までの温度上昇における Fe_2O_3 結晶核発生後の急激な結晶成長は終わり、その後 700°C における Fe_2O_3 溶解度まで Fe_2O_3 結晶が溶解するために、鉄歩留りが減少する傾向を示している。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ - Fe_2O_3 系状態図によれば 700°C での Fe_2O_3 溶解度は $8^3 \sim 10^4\%$ であり、25% 塩化鉄焙焼品を含む試料について鉄歩留りが一定になった実験点 (600 s) の値 (68%) から計算される Fe_2O_3 溶解度 9.6% と良く一致する。

Fig. 7 に示す 800°C 以上の各組成の試料は融体であるため、前記の理由により鉄歩留りは時間の経過と共に Fe_2O_3 溶解度まで低下する。その傾向は結晶化温度が高いほど著しかった。

800°C において、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 融体中の Fe_2O_3 溶解

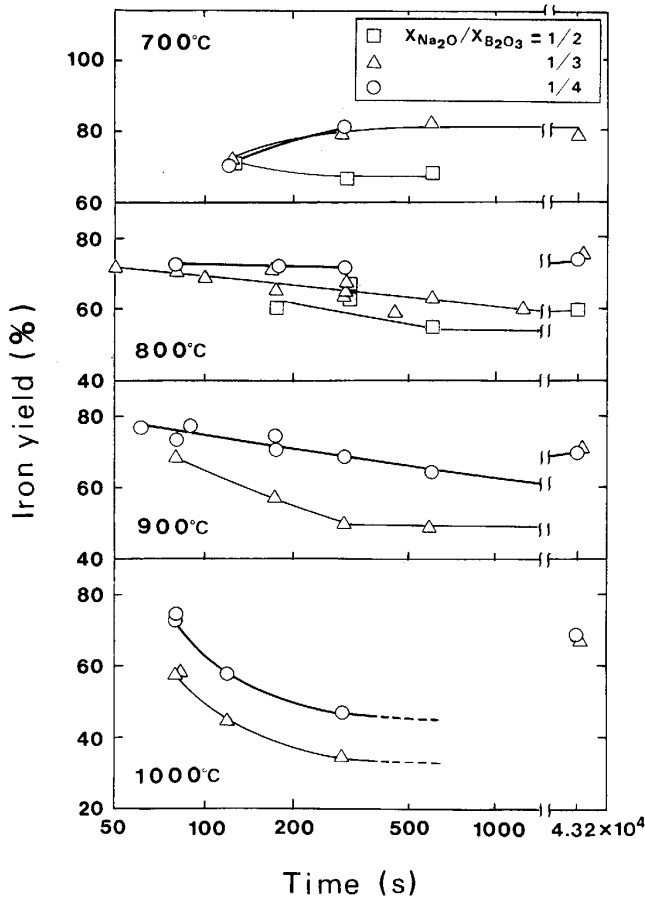


Fig. 7. Variation of iron yield with time at temperatures between 700 and 1000°C.

度は 12%³⁾ あるいは 14%⁴⁾ であり、鉄歩留りはそれぞれ 59%, 51% と計算される。これらの値は Fig. 7 の 600 s における鉄歩留り 55% と良く一致する。また、1000°C における Na₂O·4 B₂O₃ 融体中の Fe₂O₃ 溶解度は 17%⁷⁾ であり、鉄歩留りは 18% と計算される。Fig. 7 では 300 s で 46% であり、いったん析出した Fe₂O₃ の再溶解速度の他に、凝固時の温度降下に伴う Fe₂O₃ 析出速度が鉄歩留りに影響すると思われる。

後述する SEM 観察の結果によれば、Fe₂O₃ 結晶は処理時間の増加と共に大きくなり、特に 800°C 以上でその傾向は顕著であった。この実験事実と、Fig. 7 において鉄歩留りが時間によらず一定あるいは時間と共に減少することから、Fe₂O₃ 結晶の溶解と成長が同時に進行しているとみなせる。すなわち、結晶化初期に析出した Fe₂O₃ 結晶のうち、特に細かい粒子がその温度におけるフラックスの Fe₂O₃ 溶解度まで溶解し、一方では他の結晶が成長している。

800°C 以上で 24 h の結晶化処理では鉄歩留りが上昇している。この理由は、Fig. 4 について述べたように、Fe₂O₃ 濃度の高いフラックス融体を凝固させる際に不

純物濃度の高い Fe₂O₃ 微粒子が晶出することによって考えられる。

3.3 粒子形状および大きさ

得られた Fe₂O₃ 結晶の SEM 観察から測定した各温度での結晶粒度分布の経時変化を Fig. 8 に与える。図中○, △および□印は最も存在量の多い粒子の粒径を表す。X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} = 1/2 の試料についての 800°C, 12 h の実験点、および X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} = 1/3, 1/4 の試料についての 900°C, 12 h の実験点では、冷却凝固の際に生じたと思われる 0.1 μm 程度の球状結晶以外のものについて、粒度分布を示した。

X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} = 1/2 の場合、550°C, 10 min の結晶化処理では 0.02~0.05 μm の楕円球状であったが、時間の経過に伴ってこの楕円球状結晶は消失し、24 h 後には 0.4~1.6 μm の板状結晶のみとなる。X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} = 1/3 および 1/4 の試料では 0.02~0.1 μm の楕円球状結晶のみが生じる。

結晶化温度 600°C および 700°C でも同様の傾向を示すが、同一時間での粒径は 550°C の場合より大きかった。特に X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} = 1/2 の場合は楕円球状結晶の消失が短時間側に移行した。SEM 観察によれば板状結晶になると平面方向よりも板面に垂直な C 軸方向への成長が起こるため、見掛け上、粒度の変化は認められなくなる。また、X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} = 1/3 の試料では、12 h 後には 0.1~0.3 μm の楕円球状結晶の他に 1~3 μm の多面体のものも現れている。

結晶化条件 800°C, 5 min で得られた酸化鉄の SEM 写真を Photo. 1 に与える。結晶化温度 800°C において、X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} = 1/2 の試料では 50 s で既に 2~3.2 μm, 厚さ約 0.1 μm のはっきりした六角板状結晶が生じた。5 min 後には、Photo. 1 a) からわかるように、その厚さは 0.3~0.7 μm となった。この SEM 観察結果および Fig. 8 b) で粒径がほぼ一定であることから、時間経過に対して結晶は平面方向には成長せず C 軸方向に成長する。12 h 後には 2~6 μm の多面体結晶と共に 0.1 μm 以下の球状のものが存在していた。前述したように、この微粒子は凝固時に晶出したものであり、不純物濃度が高い。X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} = 1/3 では 80 s で多面体結晶が生じており、Fig. 8 b) からわかるように時間と共に三次元的に成長する。5 min における結晶形状を Photo. 1 b) に与える。X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} = 1/4 の場合、80 s ではまだ 0.07~0.13 μm の楕円球状結晶であるが、180 s 以降は Photo. 1 c) のような多面体結晶の成長となる。

900°C の処理では、X_{Na₂O}/X_{B₂O₃} = 1/3 の試料において 60 s で 0.3~0.7 μm の多面体結晶と 0.2 μm 以下の

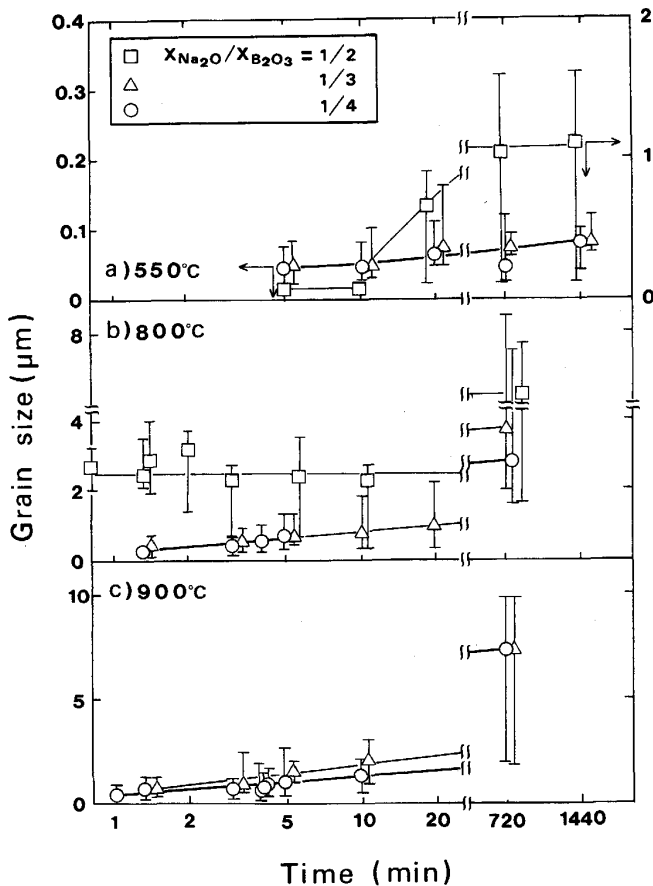
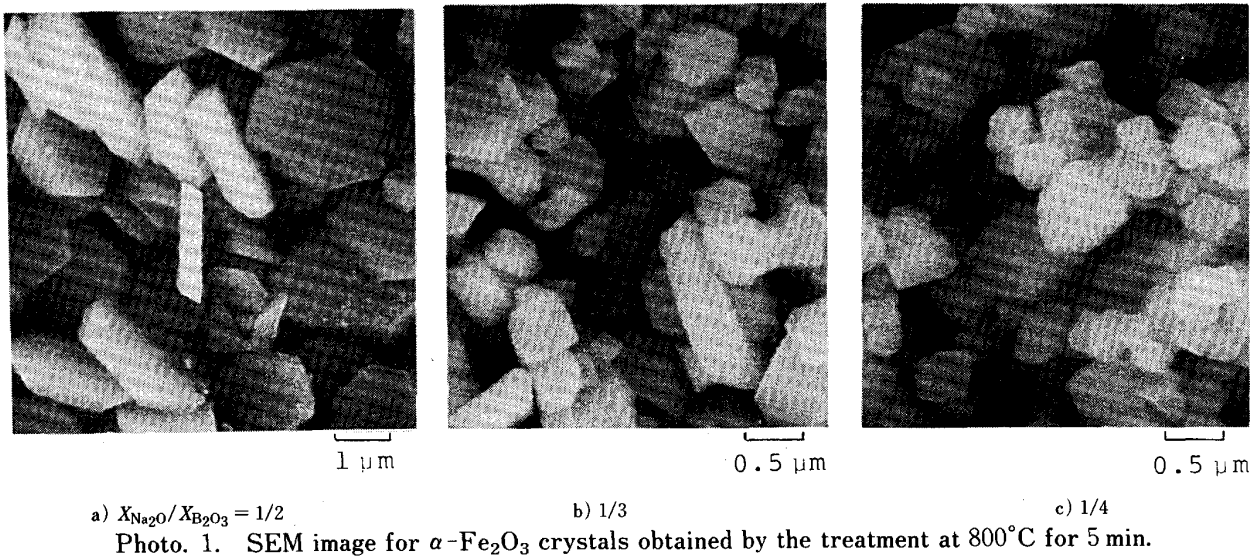


Fig. 8. Size distribution plotted against time for different flux compositions and temperatures.

球状に近い結晶が共存していた。80 s 以降は $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/3, 1/4$ のいずれの試料においても多面体結晶の三次元的な成長となった。また、1000°C においては 60 s から多面体結晶の成長であった。900°C および 1000°C における 12 h の加熱ではいずれのガラス

試料においても、2~10 μm の多面体結晶の他に 0.1 μm 以下の球状のものが存在していた。

以上の検討結果において、Fig. 5 から $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/4$ のフラックス組成が、Fig. 6 から 900°C の処理温度が好ましいことがわかった。また、Fig. 4 から 240~300 s の処理時間が好ましいことがわかったが、Fig. 8 では 240 s の処理における粒径分布が 300 s の場合より小さかった。つまり、 $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/4$ 、塩化鉄焙焼酸化鉄濃度 20% のガラス試料を 900°C で 240 s 加熱することにより、0.3~1 μm の高純度 Fe₂O₃ 結晶を得ることができた。その化学組成を Table 1 に与える。

3.4 不純物の偏析

一般に固相中では元素の拡散が遅いため、結晶成長に際して中心部と外側とで結晶組成が異なる現象が観察される。本研究では希 HCl により、得られた Fe₂O₃ 結晶の表面層から段階的に溶解し、溶液中の不純物の定量より、Fe₂O₃ 結晶内の不純物濃度変化を調べた。

Fig. 1 において、結晶化処理後の試料を蒸留水で処理した際に Fe(OH)₃ は Si, Al, Mn, Na 等と共沈あるいは吸着することが知られており⁸⁾、長時間の煮沸によって Fe(OH)₃ が変化した β -Fe₂O₃·H₂O 中の不純物濃度は高いと考えられる。Fig. 1 の場合より高濃度の HCl 溶液による段階的な溶解では、この β -Fe₂O₃·H₂O は微粒子であるが故に溶けやすく、特に第 1 回目の溶解処理ではその存在量が微かではあっても溶液中の不純物の定量値が上昇すると思われる。それ故、結晶化処理した試料を直接希 HCl で煮沸処理して得た Fe₂O₃ 粒子について不純物の偏析を調べた。

$X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/4$ のガラス試料を 900°C で 300 s 結

晶化処理して得た Fe_2O_3 結晶についての結果を Fig. 9 に与える. 図中横軸は酸溶解による結晶の長さの変化率 ($\Delta l/l_0 \times 100$ (%)) である. $\Delta l/l_0 = 0$ は溶解しない場合を, $\Delta l/l_0 = 100$ (%) は完全に溶解した場合を意味する. 図より, $\Delta l/l_0 = 0 \sim 0.6$ (%) の層に不純物が濃縮している. しかし, SEM 観察によれば, 溶解前の Fe_2O_3 結晶では $0.4 \sim 2.7 \mu\text{m}$ の多面体結晶の他に $0.1 \mu\text{m}$ 以下の球状結晶がまだ微量存在しており, これが Fig. 9 の1回目の酸溶解処理による定量値に影響を与えたことも考えられる. 1回目の酸溶解処理によって $0.1 \mu\text{m}$ 以下の球状結晶は消失したので, 不純物の偏析については Fig. 9 の2回目以降の酸溶解処理の結果に注目した. 1回目の酸溶解処理によって多面体結晶の表面層も微かに溶けるため, 2回目の酸溶解処理による定量値 ($\Delta l/l_0 = 0.6 \sim 3.0$ (%)) が多面体結晶の表面層についての情報を正しく表しているとは言えないが, Si, Na, B, Ca, Al は3回目以降の酸溶解処理の結果より高い濃度となっている. Mn, Mg はわずかに高く, Ti は逆に低値であった.

同一の結晶化条件で空冷凝固した場合, 1回目および2回目の酸溶解処理による定量値 ($\Delta l/l_0 = 0.5 \sim 5.0$ (%)) は Fig. 9 より高かった. これより, 結晶表面の不純物濃度が高い部分は凝固時に生じたと考えられる.

3.5 酸洗浄の効果

結晶の表面層, および, 微量の $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微粒子を除去することにより, さらに高純度な酸化鉄が得られることが明らかになったので, Table 1 に化学組成を与えた Fe_2O_3 結晶を HCl (1+10) で 10 min 煮沸した. その結果を Table 1 に示す. 酸洗浄により, Ti, Na 以外の不純物が減少した.

4. ま と め

塩化鉄焙焼酸化鉄を $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系フラックスに溶解し急冷して得たガラス試料を再加熱することにより, 高純度 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子を得る実験を行い, 以下の結果を得た.

- 1) 結晶化温度が高いほど, その温度における各不純物濃度の極小値に達するまでの時間は短い. ただし, Ca, Ti 濃度は結晶化時間に依存せず一定である.
- 2) いずれの結晶化温度においても, $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/4$ の試料を処理した場合に低い不純物濃度を示した.
- 3) 低温での結晶化処理において, いずれの組成のガラス試料でも初期に楕円球状の結晶が析出する. より高温では, $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/2$ の試料からは六角板状結晶

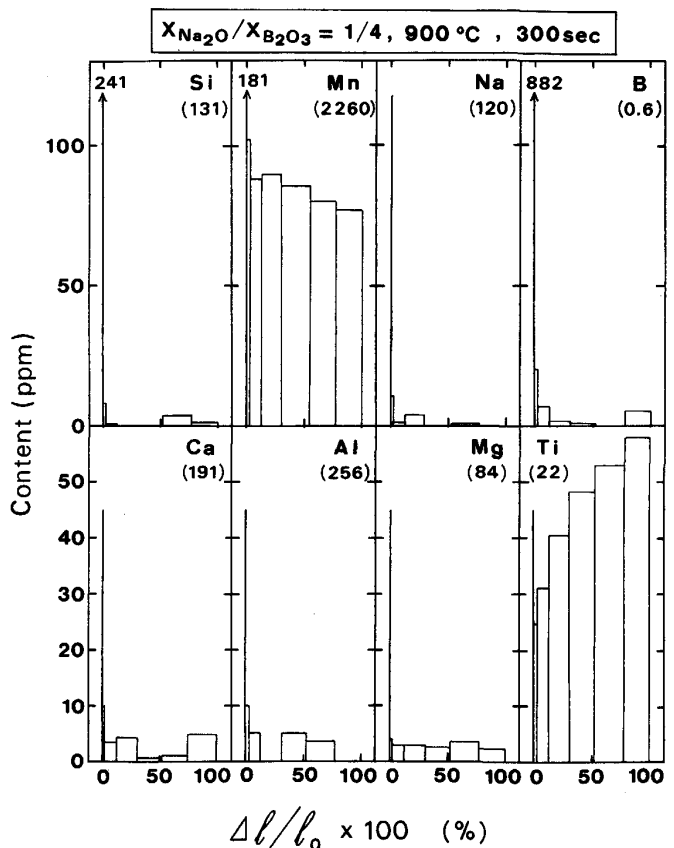


Fig. 9. Impurity segregation in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ grain plotted against fraction of size difference to the original length.

が生成し C 軸方向に成長する. $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/3, 1/4$ の試料からは多面体結晶が晶出し, 三次元的に成長した.

4) 得られた結晶の表面層に不純物が濃化する現象が認められた. この表面層を酸処理で除去することにより, さらに高純度な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が得られた.

終わりに, 本研究を行うにあたり有益な御意見をいただいた京都大学理学部助教授北村雅夫博士に深謝いたします.

文 献

- 1) B. T. SHIRK and W. R. BUESSEM: J. Am. Ceram. Soc., 53 (1970), p. 192
- 2) 工藤節子, 水渡英昭: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 515
- 3) R. E. BARKS and D. M. ROY: Crystal Growth, ed. by H. S. PEISER, Oxford (1967), p. 497 [Pergamon Press]
- 4) O. V. NIELSEN: J. Crystal Growth, 5 (1969), p. 398
- 5) A. AHARONI, E. H. FREI and M. SCHIEBER: Physical Review, 127 (1962), p. 439
- 6) 木山雅雄: 粉体および粉末冶金, 23 (1976) 3, p. 77
- 7) 朴 奉勲, 水渡英昭: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 1064, 鉄と鋼, 76 (1990), p. 1688
- 8) 木村健二郎, 三宅泰雄, 池田長生: 無機定性分析 (1972), p. 310 [共立出版]