湿式法により生成するマグネタイトの性状について

佐藤 龍夫*・中塚 勝人**
戸板 公志*・下飯坂 潤三**

Tatsuo Sato, Katsuto Nakatsuka, Koshi Toita and Junzo Shimoizaka: Study on the Artificial Magnetite by Wet Method.

The magnetite obtained by simultaneous precipitation from the mixed solution of ferrous and ferric ion (1:2) does not show the magnetic transformation at low temperature, and it can be easily oxidized in air.

It is supposed that the solid-solution of magnetite- γ -hematite is formed by oxidation of precipitates in air, and when this solid-solution was heated in neutral atmosphere, it changes to the magnetite having the magnetic transformation at low temperature and α -hematite.

This segregation temperature is varied by the precipitating time and temperature. On the other hand, the precipitate changes to γ -hematite by low temperature heating in air. The transition point from this γ -hematite to α -hematite is also varied by precipitating time and temperature.

(Received September 19, 1966)

I 緒 言

湿式法による magnetite の作成は古くより行なわれているが、その産物の性質に関しては、まだ検討すべき点が残されているように思われる。本報では、これらについて得られた若干の結果について報告する。

magnetite は、約 118°K 以下で 16d 格子点の Fe^{2+} と Fe^{3+} が Verway's order と呼ばれる規則配列をとり、固定化するために、比抵抗の増大¹⁾、あるいは比熱の変化²⁾とともに、磁気異方性が急激に増大することによるみかけの磁化の急減現象、いわゆる磁気変態³⁾を生ずる。この変態は Fe^{2+} と Fe^{3+} が化学量論的な組成に非常に近い場合にのみ観測されることが Verway らにより報告されている⁴⁾。

筆者らは湿式法により得られる magnetite について磁気測定を行ない、湿式法による magnetite には磁気変態はみられないが、これを真空中で熱処理すると磁気変態を有する magnetite が得られ⁵⁾、同時に、 α -hematite が析出することを認め、この現象を、1. 化学分析、2. 磁気測定、3. X線回折、4. 示差熱分析等により観察した。

II 試料の作成法および実験装置

1 級硫酸第 1 鉄および第 2 鉄試薬の 1mol/l 溶液を各々 150cc 分取混合し、これに 6N 苛性ソーダ溶液を 600cc 加えて最終 pH が 13.5 以上になるようにして、

1. 反応温度を 100°C 一定とし、反応時間を変化さ

せた試料

2. 反応時間を 2 時間一定とし、反応温度を変化させた試料

の 2 系列の試料を作成した。 Fe^{2+} の酸化防止のために、溶液の作成には、溶存酸素を除去した蒸留水を用い、窒素気流中で反応させた。反応温度 100°C 以上のものは、オートクレーブ中で作成したが、この反応は窒素気流中では行なわなかった。このようにして出来た共沈試料は傾斜洗浄を繰り返して、溶液の pH を 9 程度まで下げたのち吸引ろ過し、3 日～5 日間減圧乾燥した。

試料の加熱処理は約 10^{-4} mmHg 以下の真空中で行ない、時間は 1 時間一定とした。

磁気測定には弾動検流計法を、X 線回折には、東芝 DX-103 型自記ディフラクトメータを用いた。示差熱分析および熱天秤分析には島津製自記示差熱分析装置 DT-2A 型を使用した。

III 実験結果および考察

Fe^{3+} と Fe^{2+} を 2:1 の割合で含む試料溶液に、アルカリを添加、攪拌すれば、ただちに黒色微細結晶を得るが、これを水洗、減圧乾燥したのちには、試料中の Fe^{2+} はかなり酸化されている⁶⁾。最初の試料溶液の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比を 2 より小さくしても乾燥後に $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比が 2 に

* 東北金属工業株式会社

** 東北大学工学部資源工学科鉱物処理工学講座

Fig. 1 Degree of oxidation effected by aging.

近い組成の magnetite を得ることは出来なかった。そこで試料作成の各過程でその一部を取り出し、化学分析を行なった結果、共沈物の濾過、乾燥、およびその後の保存期間、即ち空気との接触過程で、この酸化が著しく進行すること、この酸化の程度は、試料の作成条件、即ち、反応温度や、反応時間などによって異なることが認められた。

Fig. 1 は種々の反応温度で作成した試料が、濾過、乾燥、およびその後の時間経過でどのように酸化されて行くかを示したものである。同図から濾過中にすでに酸

化が行なわれること、酸化の程度は、反応時間一定にする時は、反応温度の高いものほど、小さいことが注目される。また、反応温度一定とした場合は反応時間が長いものほど酸化を受けにくい。

溶液中に生成した共沈物の Fe^{3+} と Fe^{2+} の比は、反応条件の如何にかかわらず、最初の混合液のそれと同一であり、 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=2:1$ なる湿式 magnetite を泥しような状態で得ることは容易である。しかしこのような状態で得た種々の湿式 magnetite をそのまま冷却して磁気測定を行なっても、magnetite に特有な磁気変態を観察することは出来なかった。また前述のとおり、乾燥試料は、つねに化学量論的な magnetite より Fe^{3+} が過剰の状態にあり、今後測定に使用される試料は、すべてこの種のものである。

Fig. 2 は反応温度を 100°C 一定として反応時間を変化させて作成した各種試料を真空中で1時間加熱したのち、一定磁場 (640Oe) のもとで、温度-磁化曲線を見た結果である。乾燥のみの試料には、いずれも磁気変態は見られないが、これをある温度以上で真空中加熱処理をすると磁気変態が見られるようになり、この磁気変態が見られるようにするための加熱温度は、共沈作成時の反応時間が長いほど高い。すなわち、 100°C で30分間反応させて作成した試料では、 500°C 以下、 100°C で100分間反応させた試料では、 $500^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ の間、同じく、1200分間反応させたものでは、 $700^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ の間

Fig. 2 The magnetization of the sample heated at various temp. for 2hrs in vacuum.

Fig. 3 The magnetization of the sample which was heated at various temp. for 2hrs in vacuum.

である。

Fig. 3 は、反応時間を2時間とし、反応温度を変化させた試料について、前と同様な測定を行なった結果である。試料作成時の反応温度が高いと、磁気変態が見られるようにするための加熱温度も高くなる。すなわち、溶液を 25°C に保って反応させた試料では、350°C~400°C の間、60°C のものでは、400°C~450°C の間、180°C のものでは、800°C~900°C の間である。これらを X 線で観察してみると、乾燥試料、および加熱処理を受けても磁気変態を示さない試料にはスピネルの回折線のみであるが、加熱処理により磁気変態を示すようになった試料には、スピネルと同時に α -hematite の回折線が認められる。

Table 1 は反応温度を変化させた試料について、加熱処理した場合の格子定数の変化を大雑把にみた結果である。乾燥試料と、加熱処理を受けても磁気変態を示さない試料は magnetite と γ -hematite の中間の格子定数をとっているが、加熱されて磁気変態を示すようになると、急激に magnetite の格子定数に近づく。この時前述したように、 α -hematite の回折線があらわれてくる。このことは、湿式 magnetite の、加熱による構造変化と、 α -hematite の析出の間に直接の関連があることを示していると思われる。

Fig. 4 は種々の反応温度において作成した試料の、アルゴンによる非酸化性雰囲気中での示差熱分析の結果である。試料の昇温速度は 10°C/min とした。各試料

ともそれぞれ、ある温度でかなり急激な発熱を示し、この発熱位置は、共沈作成時の反応温度が高くなるにしたがい、高温側に移行している。この発熱を示す温度と、Fig. 2, 3 に示した、低温変態の出現し始める真空中加熱温度を各試料作成時の、反応時間、および反応温度に対し、プロットすると、Fig. 5, 6 の実線、および点線の関係を得る。(鎖線については後述する。)ここで実線は、示差熱分析における発熱位置の温度であり、点線は、磁気変態を生ぜしめる加熱温度である。図より、両者は平行関係にあり、一定の温度差を有するのがみられるが、

Table 1 Influence of sintering temperature on lattice constant.

	sintering temp.	lattice const.
precipitated at 180°C for 2hrs	before sintering	8.36Å
	815°C	8.36Å
	900°C	8.38Å
	1000°C	8.39Å
precipitated at 104°C for 2hrs	before sintering	8.34Å
	600°C	8.34Å
	700°C	8.38Å
	800°C	8.38Å
precipitated at 25°C for 2hrs	before sintering	8.34Å
	397°C	8.34Å
	497°C	8.38Å
magnetite by dry method		8.39
γ -hematite		8.31

Fig. 4 DTA in argon atmosphere. The sample was precipitated at various temperature for 2 hrs.

Fig. 5

示差熱分析と同一条件における熱天秤の結果では、この発熱位置付近に増量は認められず、この発熱は試料の酸化によるものとは考えられない。また、X線的にみると、発熱位置より低い加熱温度の試料は、スピネルの回折線のみであり、これより高温側の加熱温度のものは、スピネルと α -hematite の回折線が認められることから、これら実線および、点線で示される曲線は元来一致するものと思われる。またこのずれは、示差熱分析が $10^\circ\text{C}/$

min というかなり早い昇温速度で行なわれたのに対し、真空中加熱処理は、一定温度で、かつ1時間行なわれたということにより生じたものと思われる。また、共沈の際の温度が高いほど発熱ピークが小さくなっているが、これは、Fig. 1 に示されたように、共沈作成時の反応温度が高いほど酸化により生ずる Fe^{3+} が少ないため、析出すべき α -hematite が少なくなることによると思われる。つぎに、Fig. 7 は同試料について空气中、す

Fig. 6

Fig. 7 DTA in air. The sample was precipitated at various temperatures for 2 hrs.

なわち、酸化雰囲気中での示差熱分析の結果である。各試料とも、低温側で、新しい吸熱、発熱を示すが*、高温側では、アルゴン中における示差熱曲線に似た発熱が観察される。X線回折の結果、この発熱位置の低温側(図中A点)では試料は、 γ -hematite と思われるスピネルのみである。また、その時、化学分析では Fe^{2+} は試料中に存在しない。一方この発熱位置の高温側(図中B点)では、 α -hematite であることより、この発熱位置は、 γ -hematite から α -hematite への変態点を示しているように思われる。この発熱位置の温度も、共沈作成時の温度により変化しているのが見られる。この発熱の生ずる温度を、アルゴン気流中のものと比較してプロットすると、前述 Fig. 6 の鎖線および、実線となる。ここに、鎖線は、空気中加熱の際の示差熱分析における発熱位置の温度であり、実線は、アルゴン中のそれであ

* 1) 150°C 付近の顕著な脱水について

Fig. 8 は共沈作成時の温度を変化させた試料の空気中における熱天秤の結果であるが、約 100°C 付近に急激な重量の増加がみられる。180°C 作成のものを例にとれば、図中点線の部分はアルゴン中における熱天秤の結果であり、これは増量はみられず、空気中における増量は、あきらかに酸化とみられ、したがって 100°C 以下の低温で、すでに酸化はかなり進むと思われる。また結晶水と思われる脱水は、アルゴン中の結果からはみられない。ゆえに空気中の示差熱分析においてみられる 120°C~130°C 付近にみられる吸熱は、単に吸着水の脱水による吸熱と、酸化による発熱との兼ね合いにより生ずるものと思われる。

2) ブロードの発熱について

これはおそらく、共沈生成物が酸化され、しだいに γ -hematite に変化する際の発熱と考えられる。また、このブロードの発熱部分の長さは、試料をセルに詰める際の詰め方、また昇温速度にかなり影響されているようである。

Fig. 8 Thermobalance analysis in air.

る。これより、加熱が空気中で行なわれた場合と、アルゴン中で行なわれた場合とでは、試料の発熱時の状態はあきらかに異なっていることを示す。このことは、真空中における加熱によって、低温変態を示す magnetite が生成される際の α -hematite 析出の機構は、単なる γ -hematite から α -hematite への変化ではないことを示していると考えられる。以上、今迄の結果を要約すると、

1. 共沈法により生ずる magnetite は、乾燥後、空気中では容易に酸化され、時間の経過とともに、大きく酸化するが、 α -hematite はみられない。
2. 乾燥後の酸化された状態にある試料は、 γ -hematite-magnetite の固溶体と思われる格子定数をとる。
3. その状態においては、磁気変態の現象は観察されない。
4. この酸化された状態にある試料を真空中で、或る一定温度以上で加熱することにより、発熱し、その試料には磁気変態が現われ、同時に、 α -hematite の析出が見られる。
5. 発熱点では、重量変化はみられず、酸化は行われていない。
6. α -hematite が析出する温度は、 γ -hematite が α -hematite に変態する温度とは異なる。

以上の結果より、共沈により作成される magnetite は、空気中酸化により、magnetite と γ -hematite の固溶体を形成して行くものと考えられ、(類似の現象は他にもみられるようである⁹⁾)。そして、それはある一定

温度以上の真空中加熱により、化学量論的なものに近い magnetite と余分の Fe^{3+} による α -hematite として分離するものと考えられる。この分離が行なわれる理由としては、 Fe_2O_3 の magnetite への溶解度が、この加熱温度を含む、比較的低温では、ほとんど零であることから、不安定な状態にあると上記固溶体が加熱されることにより、より安定な状態、すなわち、magnetite と α -hematite への分離としてあらわれることになると思われる。また共沈により作成される magnetite が、その作成条件によって、その酸化され易さを変えること、あるいは、空気中加熱により生ずる γ -hematite と思われるものが、 α -hematite へ変態する温度を変えるということ、また、磁気変態を生ぜしめる、真空中での加熱温度を変えるということの理由としては、粒度による安定性の差、あるいは、作成条件にともなう内部構造の差によることなどが考えられるが、詳細は明らかに出来なかった。

IV 総 括

Fe^{3+} , Fe^{2+} の共沈により作成される magnetite は、その泥しょう状態では、 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=2:1$ とすることが出来るが、作成温度が低いほど、不安定で酸化され易く、脱水、乾燥、保存の過程で空気酸化を受け magnetite- γ -hematite の固溶体を形成して行くと思われ、乾燥後 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=2:1$ なる組成をもつ安定した magnetite を作成することは困難である。また、 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=2:1$ なる泥しょう状態においても磁気変態はみられず、共沈により作成される magnetite は不完全なものと思われる。この空気酸化により生成される magnetite- γ -hematite 固溶体と思われるものは、ある一定以上での、非酸化性雰囲気中の加熱により、化学量論的な組成に近いとみられる magnetite と α -hematite の2相に分離する。また、共沈 magnetite の酸化され易さ、あるいは、その空気中加熱により生成される γ -hematite が α -hematite に変る変態温度、あるいは、上記固溶体と思われるものが、非酸化性雰囲気中での加熱により、magnetite, α -hematite に分離する温度等は、共沈作成時の条件、すなわち、時間、あるいは温度により、大きく影響を受けることが認められた。

おわりに、この実験の遂行にあたり、種々の御援助をいただきました東北金属工業株式会社の各位に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) E.J.W. Verway, P.W. Haayman: Physica VIII No.9 (1941), 979.
- 2) P.W. Miller: J. Am. Chem. Soc., 51 (1929), 215.
- 3) P. Weiss, R. Forrer: Ann. Phys., 12 (1929), 279.
- 4) Okamura, Shimoiizaka: R.I.T.U. A vol 1 No.3 327.
- 5) Kurt Starke: Z. Physikal. Chem. Abt. B. Bd42 159.
- 6) 高田:粉体粉末冶金 昭和41年度春季大会講演概要集 p.79.