研究速報

酸化鉄の表面状態とその可塑性

(名古屋工業技術試験所) 芝崎靖雄・水田博之・渡村信治・宮脇律郎
(宇部化学工業㈱) 加藤裕三

Yasuo Shibasaki, Hiroyuki Mizuta, Shinji Tomura, Ritsuro Miyawaki and Yuzo Kato : Surface Conditions and Plasticity of the Body of α -Fe₂O₃ Powder

α -Fe₂O₃ fine powders prepared by oxydation of Fe₃O₄ and by dehydration of α -FeOOH show different plastic properties of the body. The dependence of the plastic properties on the surface conditions and pore volumes of the α -Fe₂O₃ fine powders were examined by BET method (N₂ gas) and DSC. All values of the plastic properties of the body, the surface area and pore volume of α -Fe₂O₃ powder prepared by dehydration of α -FeOOH are higher than those of the α -Fe₂O₃ powder prepared by oxydation of Fe₃O₄. The water molecules absorbed in pores with radius within 20Å on α -Fe₂O₃ particle can be estimated as condensed capillary water and/or non-frozen water. (Received August 12, 1988)

I. 緒言

セラミックス用可塑性粘土の評価法やその発現機構解明の研究の結果^{1), 2), 3)}, 可塑性発現物質としてあえて粘土鉱物を中心に考える必要はなく, 一般のセラミックス微粉体でも可塑性発現は可能であるとの立場に著者らは到達した。そこで, 微粒子で粒子形及び粒子径のよく制御された酸化鉄系をモデル物質として可塑性を研究することにした。

磁鉄鉱Fe₃O₄を高温度酸化して得た微粉末 α -Fe₂O₃の練土の可塑性についてはすでに報告している⁴⁾が, その後 α -FeOOHを低温脱水分解して得た α -Fe₂O₃の可塑性を調べたところ同じ α -Fe₂O₃でありながら, 一定の塑性変形に必要な水分量が全く異なることが明らかとなった。このため, 脱水分解型の α -Fe₂O₃の表面状態を粉体特性と可塑性評価法の両面から今回研究した。その結果, 脱水分解型 α -Fe₂O₃の表面はH₂Oを毛管凝縮させる細孔が多く存在するために見掛け上, 一定の塑性変形を得るのに多くの水分を必要とすることが判ったので報告する。

II. 実験方法

II-1. 可塑性試験法

合成方法の異なる上記の2種類の試料について試験を行った。

(A) : Fe₃O₄ (戸田工業製) を空気酸化しやすいように通気性の良い電気炉にて250~300°Cで焼成して得た α -Fe₂O₃。

(B) : α -FeOOH (戸田工業製) を250~300°Cで脱水して得た α -Fe₂O₃。

これらの試料に適量の蒸留水を加えて, ビニル袋中に密封後充分に練り, 恒温槽中で40°Cにて1週間保持した。その間毎日, ビニル袋中に密封した状態で練り返し, 熟成を行った練土についてペックファーマーコロン法に準じた方法により塑性変形を測定し, さらに40°C及び100°Cで乾燥して含水率を測定した。変形比(H_0/H_1) = 3.3を得るのに必要な水分量である可塑含水率(P I), 40°Cから100°Cで気

化する水分量である保水率 (WR) を測定し、両者の比から可塑性特性値 ($CV = WR/PI \times 100$) を算出した¹⁾。

II-2. 脱水分解型 α - Fe_2O_3 粉体の表面評価法

α - $FeOOH$ (戸田工業製) を通気性のよい電気炉中で10時間、 $200^\circ C$ 、 $300^\circ C$ 、 $350^\circ C$ 、 $400^\circ C$ 、 $450^\circ C$ 、 $600^\circ C$ の各温で脱水して得られた α - Fe_2O_3 粉体の表面状態を N_2 ガス吸着の BET 法 (ソーブトマティック 1600—カルロエルバ社製) で比表面積や細孔分布を測定した。脱水型 α - Fe_2O_3 粉体の表面細孔容積を H_2O ガスで見積るために、 $15^\circ C$ 飽和水蒸気圧下 (12.8 mmHg) での H_2O ガスの吸着及びその吸着水の熱的な状態変化から表面を調べた。方法としては、まず秤量瓶に145 meshのフルイを通過した試料を約 0.1g とり、水の入った秤量瓶とともに容器に密閉した。次にその容器を $15^\circ C$ の恒温槽に静置し時間をおいてサンプリングを行い、DSC (示差走査熱量計: セイコー電子製 DC-10) 測定を行った。測定は液体窒素を冷媒として用い、降温速度 $2^\circ C/\text{min}$ で $-100^\circ C$ まで冷却後、昇温速度 $2^\circ C/\text{min}$ で $250^\circ C$ まで加熱して行った。この時に観測された H_2O の凝固、融解、気化熱ピーク面積からそれぞれその熱量を計算し、吸着水融解熱量から凍結水量を、気化熱量から全吸着水量を算出した。また、不凍結水量は吸着水量—凍結水量として求めた。

III. 結果

α - Fe_2O_3 粉体の原料である Fe_3O_4 と α - $FeOOH$ 及び加熱処理して生成した各々の α - Fe_2O_3 の比表面積の変動は、 Fe_3O_4 を酸化処理して得た試料 (A) については比表面積の変動は少ないが、 α - $FeOOH$ を脱水処理して得た試料 (B) は比表面積が原料の α - $FeOOH$ に比べ著しく増加した。原料の異なる2種の α - Fe_2O_3 の可塑性試験の結果を Table 1. に示す。試料 (B) は $40^\circ C \sim 100^\circ C$ の温度範囲で気化する水分を示す WR 及び CV が試料 (A) に比較して著しく大きいことが特徴である (Fig. 1. 参照)。

α - $FeOOH$ を種々の温度で脱水して作った試料のうち $200^\circ C$ のものは赤色に変化したが粉末 X 線解析の結果から α - $FeOOH$ が主成分であり、脱水処理が充分でないことが判明した。 $300^\circ C$ 以上の脱水処理して

Table.1 Specific surface area and plasticity of the α - Fe_2O_3 powder.

		A	B
比表面積	加熱前 (m^2/g)	11.7	28.4
	加熱後 (m^2/g)	10.0	107
PI (%)		37.5	49.3
WR (%)		0.06	1.75
CV (%)		0.16	3.54

Fig.1 Relation between deformation ratio and water content of the body.

得た $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の比表面積及び細孔容積は, Fig. 2. に示すように脱水温度が高くなるにしたがって減少した。また, 細孔分布曲線を Fig. 3. に示す。300°C 脱水処理で生じたと推定される細孔径は 20 Å 以下のものが非常に多く, 前述したように 300°C で脱水処理して得た試料の比表面積も大きい。脱水処理温度が高くなるにつれ細孔径 20 Å 以下の小さい細孔が減少し, 細孔径 50 Å 程度の細孔が 400°C, 450°C 脱水処理のものでは増加するが, 全体的には細孔容積及び比表面積は減少する傾向にある。

Fig. 2 Dependence of specific surface area and pore volume of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powder on dehydration temperature for $\alpha\text{-FeOOH}$.

Fig. 3 Dependence of pore radius of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powder on dehydration temperature for $\alpha\text{-FeOOH}$.

Fig. 4 Dependence of DSC curve (cooling) of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powder on dehydration temperature for $\alpha\text{-FeOOH}$.

Fig. 5 Dependence of DSC curve (heating) of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powder on dehydration temperature for $\alpha\text{-FeOOH}$.

DSC測定 of 冷却過程においては $-10 \sim -20^{\circ}\text{C}$ に水の凍結に伴う急激な発熱ピークが現れ、さらに焼結の進んだ 600°C 脱水処理試料以外の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では $-40 \sim -45^{\circ}\text{C}$ にブロードな凝固発熱ピークが観測された (Fig. 4.). 昇温過程では -10°C 付近から 0°C にかけてブロードまたは2本の融解吸熱ピーク、 $40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ にかけてブロードまたは2本のより大きな気化吸熱ピークが観測された (Fig. 5.). これらのピークも脱水処理温度によりその形状が異なるが、冷却過程のピーク形状及びその出方と昇温過程の融解と気化吸熱ピークの形状及びその出方に対応関係はありそうである。また、吸着水量はどの試料でも5日目ではほぼ飽和し試料1gあたり $0.15 \sim 0.20\text{g}$ であった。一方、不凍結水量は吸着日数にかかわらず一定量を示したが、その量は試料の熱処理温度に依存し、高温側処理ほど少なくなる傾向で、 300°C では試料1gあたり約 0.05g であるが、 600°C では約 0.01g と減少した。

N. 考察

不凍結水量に関しては比表面積や細孔容積との関係が深いと推定されたので、試料1gあたりの細孔容積と不凍結水量を比較すると、(不凍結水量/細孔容積)は $0.25 \sim 0.65$ とオーダー的に一致している。さらにこの細孔の中で $20\text{\AA}$ 以下の細孔容積についてのみ考えると(不凍結水量/ $20\text{\AA}$ 以下の細孔容積)は $0.9 \sim 1.3$ とほぼ対応していることがわかる。

Fig. 6. に単位質量当りの全細孔容積と不凍結水量(○印)と、 $20\text{\AA}$ 以下の細孔容積と不凍結水量(△印)の関係を示す。点線は $20\text{\AA}$ 以下の細孔容積と不凍結水量が一致する線を示している。この点線と実測値である△印が良い一致を示していること及び脱水処理による比表面積の増加等から判断して、不凍結水の多くはこの $20\text{\AA}$ 以下の細孔に入った水と推定される。

この様に $\alpha\text{-FeOOH}$ を脱水した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の可塑性の指標が大きくなった原因として $40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ で気化する毛管凝縮の水分が加算されるために同じ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ でもWR, CVが見掛け上大きく観測されることがわかった。

Fig. 6 Relation between pore volume (ml/g) and non-frozen water content (g/g). ○: for all pores. △: for pores with radius within $20\text{\AA}$.

【謝辞】 本稿をまとめるにあたりご協力いただいた東ソー(株)の鮫島宗一郎氏に感謝します。

【参考文献】

- 1) 芝崎, 前田, 渡村; 窯業協会誌, 21(1984), 77.
- 2) 芝崎; 粘土科学, 24(1984), 47.
- 3) 前田, 芝崎, 尾関, 柴田; 粘土科学, 26(1986), 151.
- 4) 芝崎, 金岡, 前田, 渡村, 水田; 粉体粉末冶金, 27(1980), 256.