

(23) 人工ヘマタイト結晶の還元について

北海道工業開発試験所

佐山惣吉 植田芳信

西川泰則

1. 緒言 人工 Fe_2O_3 板状単結晶を用い、その還元時における不純物の挙動について観察を行った。 Fe_2O_3 単結晶のC面はCO還元で安定であり、その側面に金属鉄の突起の成長がみられるが、その成長の程度は天然(知床産)単結晶の場合と比較して低い。これは結晶中の不純物ほびの欠陥の相異によるものと思われる。不純物として K , Na , Mg , Ca , Al , Si を選び単結晶のC面の還元後の表面をSEMでみた。
2. 試料調整および実験方法 Fe_2O_3 単結晶はフลักス法で育成した。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ をフลักスとし、 1200°C より $3.3^\circ\text{C}/\text{hr}$ の速度で温度を下げ結晶を作った。結晶はC面の発達した板状でフลักスの成分のドーピングはほとんどなかった。結晶のC面上に不純物(塩化物, 炭酸塩, 酸化物)粉末を少量置き、高温顕微鏡を用い空気中で加熱し表面を観察した。 NaCl は溶解後除々に揮発し約 1000°C でみられなくなり結晶と反応はない。 Na_2CO_3 は溶解後分解し一部揮発するが約 1000°C でナトリウムフェライトと思われれる相が結晶化する。更に加熱すると約 1300°C でその相は溶解し Na 分は分解揮発する。 K_2CO_3 も溶解後一部揮発するが約 1000°C でカリウムフェライトと思われれる相が結晶化し、更に加熱すると除々に K 分は揮発するが、 Na_2CO_3 の場合と異なり 1300°C でも溶解し完全に分解することはない。 CaCO_3 は約 1280°C で反応し、カルシウムフェライトと思われれる相が生成する。 MgO , Al_2O_3 , SiO_2 の場合は 1300°C で僅かであるが固相反応が進行し、それらの成分が Fe_2O_3 の表面と蝕していることがXMAで確認できた。還元試験には K_2O , Na_2O , についてはその炭酸塩を 1100°C で、 CaO については炭酸塩を 1300°C で、 MgO , Al_2O_3 , SiO_2 については、 1300°C でそれぞれ30min反応させたものを用いた。またそれら不純物をフลักスと混合し、結晶育成時にドーピングすることをも試みた。 Fe_2O_3 単結晶試料は軟鉄製のSEM試料台上にあき、それを石英ボートにのせ管状炉で還元を行なった。還元ガスはCOおよび H_2 で還元温度は 750°C とした。 K_2CO_3 , Na_2CO_3 を反応させた結晶粉末X線回折を行なったが、 Fe_2O_3 の回折線のみがみられた。
3. 還元試験 K_2O , Na_2O 分が存在すると Fe_2O_3 結晶は還元中に亀裂が生じ破化する。写真1.に K_2O を反応させたもの、写真2.に Na_2O を反応させた還元した場合を示した。写真3は写真2を拡大したものであるが亀裂内に繊維状金属鉄がみられる。更に還元時間が長くなると炭素が析出し結晶の破化は進む。アルカリ成分のCOによる異常還元に対する効果は、還元初期における破化、繊維状金属鉄の生成および還元後期の炭素析出において現れる。また H_2 還元でも結晶に亀裂が生じる。 CaO を反応させた場合を写真4.に示したが、カルシウムフェライトと思われれる相から繊維状金属鉄の成長がみられる。写真5.は MgO を反応させた場合であるが、結晶に亀裂が生じ繊維状金属鉄の成長がみられる。 Al_2O_3 , SiO_2 を反応させた場合も MgO の場合と同じような現象がみられる。今回不純物として選んだ酸化物は程度の差はあるが何れも Fe_2O_3 のC面の結晶格子を乱し、鉄相の生成の核となり得ることがわかる。



1. K_2CO_3 , X 300 2. Na_2CO_3 , X 300 3. Na_2CO_3 , X 3000 4. CaCO_3 , X 1000 5. MgO , X 1000
 CO, 750°C , 5min. CO, 750°C , 5min. CO, 750°C , 5min. CO, 750°C , 7min. CO, 750°C , 7min.