

氏名	はせがわ ふみひこ 長谷川 史彦
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成13年4月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和56年3月 東北大学大学院工学研究科資源工学専攻前期課程 修了
学位論文題目	熱水溶液中における酸化鉄の合成とその応用に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 中塚 勝人 東北大学教授 渡邊 龍三 東北大学教授 田路 和幸 東北大学教授 梅津 良昭

## 論文内容要旨

熱水溶液環境を利用した物質の合成(水熱合成)は、古くから水晶の合成等の限られた分野で行われてきたが、近年ではその特徴ある環境を利用してファインセラミックスや磁性材料等の機能性粉体の合成に広く適用されるようになった。高温高压下では一般に溶媒に対する溶質の溶解度が増大し、反応速度が増加する事を利用して、常温常圧下では溶けにくく反応しにくい物質を合成する事が出来る。一般に、水熱合成により得られる微粒子には、高純度で化学組成が均質、分散性良好、狭い粒度分布、結晶性良好、等の特徴が有る。

本研究では、鉄鋼業において殆ど使われずにその有効利用が望まれる 200℃から 300℃の中低温エネルギーの活用と鉄鋼製造の冷間圧延工程で得られる副製品としての第一鉄溶液の活用を視野に入れ、第一鉄を原料とした熱水溶液中における酸化鉄の合成について検討を加えた。特に鉄鋼業から出る第一鉄溶液は、国内における主要かつ良質な第一鉄リソースであるにもかかわらず、現在の利用については、鋼板の酸洗溶液である塩酸の回収を主目的として操業を行っているために、鉄源は高温焙焼によるフェライト原料用のヘマタイトとして扱われており、更に広範囲の活用が望まれている。

酸化鉄粒子の合成について、100℃以下の水溶液中反応における検討は多数なされ、得られた粉体は顔料や磁性材料(ソフトフェライト原料、磁気記録材料)などに利用されている。一方、耐熱耐圧容器を使用せざるを得ない 100℃を越える水熱反応については、特に高温の強酸性領域においては酸による金属容器の腐食が著しいこともあり、検討実施例は少ない。

本研究では、第二鉄に比べて酸化剤を使用する為に、更に実験が複雑である第一鉄を原料とする反応について、研究成果の産業界での活用の観点から粒度制御の視点を加え、強酸性から強アルカリ性領域に至るまで一貫した酸化鉄微粒子の合成に係る初めての検討を行ったことが特徴である。

数少ない実用化の例として、秋田製錬株式会社飯島製錬所では、熱水酸性溶液中からの脱鉄処理として、Zinc-ferrite を主成分とする亜鉛精錬浸出残渣から鉄分をヘマタイト(酸化第二鉄)沈殿物として回収する湿式処理がヘマタイト法として操業されている。

本研究では、熱水酸性水溶液中から析出する酸化鉄の合成については、ヘマタイト法の反応解明の基礎研究の観点から、湿式処理の現場で関係する条件を考慮した粒度制御の検討を行った。

また、熱水アルカリ性溶液中における酸化鉄の合成は、鉄鋼腐食分野においてボイラー水中へのマグネタイトの沈積現象として知られる Schikorr 反応を利用したマグネタイト粒子の生成反応について検討した。Schikorr 反応を酸化鉄粒子の製造という視点から検討したのは、中塚らによるものが初めてであり、本研究では特に粒度制御の視点からの検討を加えた。

さらに、熱水アルカリ性溶液中では、鉄イオンに加えて各種の金属イオンを添加することにより様々なフェライト粒子が生成する。Schikorr 反応を利用したマグネタイト粒子の生成反応の応用として、フェライト粒子として最も大量に実用されている Mn-Zn フェライト粒子の合成を検討した。

本研究の目的は、単価の低いフェライト粉体では、乾式製造法に比べると量産設備の問題がありコ

ストの高む水熱合成フェライト粉の実用化ではなく、Mn-Zn フェライト水熱モデル粒子の作製により、湿式合成の特徴である粒径の整った粉体特性とその化学組成の均質性がソフトフェライトコア特性向上に寄与する指針を抽出することである。

本指針をもとに、湿式合成粉と同等に粉体特性を任意に制御できる、液相からの噴霧焙焼製造プロセスにより製造された粉体を用いて、原料粉の粉体特性がソフトフェライト焼成コアの微細組織、電磁特性に与える影響について、さらに詳細な検討を加えた。この詳細検討においては、同時に従来乾式製造法で種々の一次粒子径、二次粒子径を有する仮焼粉を作製し、粉体特性の物理的因子が焼結性、電磁特性に与える影響についての一般解を提供することを目的とした。

以上の熱水溶液中における硫酸第一鉄を原料とする酸化第二鉄およびフェライト合成反応について、粒度制御の視点を加え、強酸性から強アルカリ性領域に至るまで一貫した検討を行い、さらにソフトフェライトモデル粒子の作製により、粉体特性とその焼成体の微細組織に対する一般解に関する検討を行い、以下の結論を得た。

#### 1. 酸性領域における硫酸第一鉄の熱水溶液中での溶解度を測定し、ヘマタイト法の反応解明の基礎とした。

ヘマタイト法においては、200℃で酸素ガスを高圧で添加することにより、硫酸第一鉄溶液を酸化加水分解することでヘマタイト（酸化第二鉄）粒子を合成する。硫酸第一鉄の溶解度は100℃以上において、温度の上昇と共に急激に減少し、 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が固相として沈殿することがわかった。

更に硫酸亜鉛、硫酸マグネシウムの共存により、溶解度は減少し、全率可溶固溶体の $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot y\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  のような錯塩が沈殿する。一方、硫酸を添加すると硫酸濃度の上昇により溶解度は直線的に上昇する。

一般に溶質の溶解度変化、共存する固相は新たに発生する粒子の核生成と成長に対し影響を及ぼすとされる。酸化条件の変化に加えて、硫酸、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウムおよびヘマタイト粒子の共存が新たに生成するヘマタイト粒子の粒度に及ぼす影響について検討した。

酸化力の強化である供給する酸素ガス圧力の増加、硫酸マグネシウムの添加は生成するヘマタイト粒子の大きさを減少させる事がわかった。マグネシウムは鉄分回収後の亜鉛の中和回収後にも水酸化亜鉛と水酸化マグネシウムの溶解度の関係で系内に滞留する元素である。硫酸亜鉛の共存はヘマタイト粒子の大きさには影響しない。硫酸の添加はヘマタイト粒子の大きさを増加させることがわかったが、硫酸第一鉄の酸化加水分解反応は反応の進行と同時に硫酸を生成するため、硫酸の外部からの添加無しでもヘマタイト粒子は大きく成長する。反応で生成する硫酸を中和する目的で酸化亜鉛を添加すると、ヘマタイト粒子の大きさは減少することがわかった。

以上により、硫酸酸性水溶液中の第一鉄イオンを、0.1～数  $10\mu\text{m}$  の範囲で所望の大きさのヘマタイト粒子として回収することが可能である。

#### 2. アルカリ性領域における水酸化第一鉄の高温加水分解により生成するマグネタイト粒子の作製条件と生成物の粒度の関係について検討した。

pH8 以上で水温が150℃を越えるとシッコール反応が進行することにより、酸化剤を添加すること無しに水酸化第一鉄は酸化加水分解され、マグネタイト粒子と水素ガスを発生することがわかった。本条件で生成するマグネタイト粒子は地下深部での高圧合成に生成条件が近似することから、常温水溶液中で得られる粒子に比べてはるかに大きな  $1\mu\text{m}$  以上のものが得られた。

シッコール反応の開始以前に第一鉄イオンの酸化により共存する、第二鉄イオンの量を減少することにより、粒径の整ったマグネタイト粒子が得られることがわかった。

水酸化ナトリウムの添加量の上昇により生成するマグネタイト粒子の大きさが上昇する。

また、通常の高温域シッコール反応ではマグネタイト粒子に一部金属鉄 ( $\alpha\text{-Fe}$ ) の発生が見られるのに対し、硝酸イオンを酸化剤として加え、添加量をコントロールすることにより、生成物をマグネタイト単相からヘマタイト単相まで制御し、かつ粒度を制御できることがわかった。

さらにアルカリ性領域における水酸化第一鉄のシッコール反応を利用して、各種金属イオンを添加することによりフェライト粒子が合成できることを確認した。

3. アルカリ性領域における水酸化第一鉄のシッコール反応について、熱力学的に考察を行い、反応が熱力学的に妥当なことを確認した。銅イオン、ニッケルイオン等の添加は金属の生成が第一鉄イオンの場合よりも更に生じやすいこと、更に中性領域における水溶液中からのカドミウムイオンの除去が第一鉄イオンを共存させることにより、金属カドミウムとしての分離可能性を示した。

4. アルカリ性領域における高温域シッコール反応を応用して、高周波用スイッチング電源等用途のソフトフェライトコア原料粉として大量に実用されている Mn-Zn フェライト粒子のモデル粉体の製造を目指して、成分組成、粒度制御の条件を検討し、目標とする粉体が製造可能であることを確認した。

また、Mn-Zn フェライト水熱モデル粒子を焼成したコア評価により、湿式合成の特徴である粒径の整った粉体から、結晶粒径の整った微細な組織を持つ気孔の少ない気孔分布の整ったフェライトコアが得られた。さらに、種々粒度の仮焼粉を従来の乾式製造粉を分級することにより作製し、粒度の違いにより成分組成が変わること、および仮焼粉の大きさを整えることにより、結晶粒径の整った微細な組織を持つ気孔の少ない気孔分布の整ったフェライトコアが得られることおよび成分偏析が分級前の仮焼粉を用いた焼成体より少ないことがわかった。

これらの結果から仮焼粉の粉体特性とその化学組成の均質性がソフトフェライトコア特性向上に寄与する指針が得られた。

5. Mn-Zn フェライト水熱モデル粒子と従来乾式製造粉の分級粒子を用いた焼成コア評価により、得られた知見である仮焼粉の粉体特性とその化学組成の均質性が、ソフトフェライトコア特性向上に寄与する指針について、さらに詳細な検討を加えた。

ここでは湿式合成粉と同等に粉体特性を任意に制御できる液相からの噴霧焙焼法および従来乾式製造法により、種々の一次粒子径、二次粒子径を有する仮焼粉を作製し、粉体特性の物理的要因が焼結性、電磁特性に与える影響について詳細に検討した。

その結果、一般解として従来乾式製造法で得られる粉体について、ソフトフェライト仮焼粉の純度が同一レベルの場合には、仮焼粉の一次粒子径、二次粒子径、微粉や塊状粒子の存在を含めた粒度分布がコアの焼結性、電磁特性に対する主要因子であることが明らかとなった。そして、これらの粉体特性を最適に制御すれば高特性のソフトフェライトコアが得られることが見いだされた。

6. 一般に、セラミックスの電磁特性や機械的特性は原子の種類と配列状態だけでなく、微細組織に大きな影響を受ける。多結晶では微細組織が特に重要である。

金属材料も多結晶ではあるが、大きな違いは、セラミックス多結晶が粉体を原料としているのに対して、金属材料は融体を経過していることである。従って、セラミックスの微細組織制御における粉体の役割は非常に大きいと言える。

本研究の結果は単にソフトフェライトだけではなく、粉体を原料としたセラミックス一般に対して微細組織制御のガイドラインを与えるものと考えている。

## 審査結果の要旨

水熱合成で得られる微粒子には、高純度かつ化学組成が均質、分散性が良好、整った粒度分布、結晶性が良好などの特徴がある。しかし、産業界での利用においては、身近な酸化鉄であるヘマタイトやフェライト粒子などでもその特徴を十分に使いこなすには至っていない。本研究は、これら微粒子の粉体特性を制御することにより、産業界での活用を高度化することを目指して行われたものである。すなわち、第一鉄塩を原料とした、熱水溶液からのヘマタイト及びフェライト合成反応について、粒度制御を目的に強酸性から強アルカリ性領域に至る溶液からの粉体作成の基礎について一貫した検討を行った。さらに Mn-Zn フェライト粒子を対象として、理想的な水熱モデル粒子を作製し、粉体特性とその焼成体の微細組織に関する検討を行った。本論文はこれらの研究成果をとりまとめたもので、全文6章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、強酸性鉄塩溶液である亜鉛製錬浸出残渣から鉄分を分離するヘマタイト法の基礎解析を行った。現在産業廃棄物とされている広い粒度分布のヘマタイト粒子をソフトフェライト原料として使用可能な、反応性に優れる  $0.5\mu\text{m}$  以下の微細な球状粒子として回収する技術を確立している。

第3章では、アルカリ性領域で水酸化第一鉄から、第2鉄塩を使用せずにマグネタイト粒子及び複合フェライト粒子を作成する新しい方法を見出し、この反応が Schikorr 反応によるものと推定し、 $0.3\mu\text{m}$  から  $10\mu\text{m}$  の範囲で大きさの整った粒子の作成技術を開発した。また、本反応では水溶液中にも拘わらず金属 Fe 相が生成する条件があることを確認した。

第4章では、この反応について熱力学的に考察を行い、マグネタイトの生成及び金属 Fe 相の生成が熱力学的に妥当なことを確認し、他の2価金属塩共存の影響を考察した。

第5章では、この反応を応用して、理想的な粉体特性を持つ  $1\mu\text{m}$  の大きさに整った Mn-Zn フェライト水熱モデル粒子を作製した。さらにこのモデル粒子を用いた焼成コアの評価により、湿式合成の特徴である粒径の整った粉体から、結晶粒径の整った微細な組織を持ち気孔が少なくその分布の整ったフェライトコアが得られることを確認した。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、フェライト粒子の新しい製造技術を開発し、酸化鉄及びフェライト粒子の粉体特性の制御を可能とすることにより、産業界における新たな活用技術を示したもので、資源素材工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。