



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



各種酸化鉄,酸化マンガンの混合物および天然含鉄マンガン鉱よりのマンガンフェライトの生成について

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 章彦, 片山, 博, 金森, 祥一 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3515

各種酸化鉄，酸化マンガンの混合物および
天然含鉄マンガン鉱よりのマンガン
フェライトの生成について

田中章彦・片山 博・金森祥一

Studies on the Formation of Manganese-ferrite from Various
Kinds of Iron Oxide and Manganese Oxide in Powdered
Mixture and Natural Manganese Ores

Akihiko Tanaka, Hiroshi G. Katayama
and Yoshikazu Kanamori

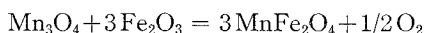
Abstract

In order to investigate the formation mechanism of manganese-ferrite, MnFe_2O_4 , by heating iron-bearing manganese ores, the authors have studied some reactions between manganese oxides and iron oxides. Consequently, it was found that principal intermediate phase produced by heating at $800\sim 1200^\circ\text{C}$ was not stoichiometric compound MnFe_2O_4 but $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ solid solution having crystal structure of spinel type. And then, the formation conditions could be determined after various experiments in nitrogen and air flow. On the basis of these results the behaviors of iron oxides by heating some natural manganese ores have been considered.

I. 緒 言

著者らは先に内外各地産のマンガン鉱石について加熱時の相変化を検討し、これにおよぼす各種介在成分の影響についての所見を発表した¹⁾。しかしこれは単に示差熱分析，加熱重量変化および各条件における加熱冷却試料の X 線回折像の解析からの皮相的な推測にとどまるものであり，この推論の当否を確認するためにはさらに個々の生成物についてその生成条件を明らかにする諸実験が必要である。とくに酸化鉄はいろいろな形で多くのマンガン鉱石中に多量に存在し，その加熱特性，還元特性に大きな影響を与えるものと思われるので酸化鉄の挙動を知ることは実用上の目的に対しても意義があるものと考えられ，本報ではこの点について我々の行なった実験ならびにその結果に対する所見を記すこととする。

先報において，酸化鉄を含むマンガン鉱石を高温に加熱すると次式により $\text{MnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ に相当する組成をもつ化合物が生成することを述べ，この化合物を Jacobsite なる名称にて取り扱った。



これは A.S.T.M の X 線回折データにおける Jacobsite ($MnFe_2O_4$) を根拠としたものである。

これについて A.S.T.M に採用されている他のデータ, ならびに Fe_3O_4 - Mn_3O_4 系状態図²⁾, A. Muan および S. Sōmiya による空気と平衡にある酸化鉄-酸化マンガン系状態図³⁾などを参照し判断すると, 我々が酸化鉄と酸化マンガンを高温で作用せしめた場合, および天然マンガン鉱物を加熱した場合その生成物は, 化学量論的な化合物ではなく, Fe_3O_4 - Mn_3O_4 系のスピネル固溶体と考えるのが妥当と思われる。したがって本報では, マンガンフェライトなる称呼を用いることとし, これは $MnO \cdot Fe_2O_3$ なる基準組成比を中心としこれにある程度酸化鉄または酸化マンガンが固溶した場合をも包含せしめ, その生成機構ならびに生成条件を検討することとした。得られた結果はかならずしも我々の意をみたすものではなかったが今後の資料となり得れば幸である。

II. 実験方法

緒言に述べた目的にしたがい, 本研究は次の 2 段の実験手段が選ばれた。

- 1) N_2 および空気中の加熱によるマンガンフェライトの合成ならびにその X 線回折
- 2) 天然産マンガン鉱物の加熱生成相の X 線回折

2) についてはすでに前述の報告において詳述してあるので省略し, 本項では 1) の合成実験における試料, 装置, 方法について略述することとする。

合成原料とその配合, 製団 マンガンフェライトの合成実験にはすべて市販の分析試薬に簡単な処理を加えて調製したものを配合した。用いた試薬と調製法は表-1 に示す。

特記した場合を除きそれぞれの配合比は基準組成のマンガンフェライト $MnO \cdot Fe_2O_3$ を構成せしめるために Mn/Fe の原子比として 1:2 に定めた。すなわち $MnO-Fe_2O_3$ 混合物の場合は 1:1, $Mn_3O_4-Fe_3O_4$ の場合は 1:2, $Mn_3O_4-Fe_2O_3$ の場合は 1:3 のモル比となる。配合後攪拌搗潰機により十分に磨砕混合した。この混合粉末は $0.5 \sim 2.0 \text{ t/cm}^2$ の圧で約 4 g のタブレットに加圧成形し合成実験に供した。

表-1 試料およびその調製法

試料	調製法
MnO	1 級シュウ酸マンガン を $120 \sim 130^\circ\text{C}$ 脱水, N_2 気流中 850°C , 1 hr. 加熱分解。生成物鮮緑色
Mn_3O_4	Ⓐ 特級 $MnCO_3$ を 450°C , 2 hr. 加熱分解, 700°C , 1100°C 各 2 hr. 加熱 Ⓑ 特級 MnO_2 を 1100°C , 2 hr. 加熱
Fe_2O_3	Ⓐ 特級 Fe_2O_3 (褐色) を 850°C , 1 hr. 加熱 Ⓑ 特級 Fe_2O_3 (褐色) を 1100°C , 2 hr. 加熱 Ⓒ 1 級 Fe_2O_3 (赤色) を 850°C , 1 hr. 加熱
Fe_3O_4	1 級 Fe_3O_4 を 110°C にて乾燥

合成装置および方法 マンガンフェライトの合成実験はその大部分は N_2 中で行ない、さらに必要により空気中の実験を加えた。使用炉は横型管状電気炉であり、これに挿入された $24\text{ mm } \phi \times 700\text{ mm}$ の反応管中に白金ポートにのせた配合タブレットをおさめ $700\sim 1200^\circ\text{C}$ にて所定時間保持しマンガンフェライトを合成した。 N_2 ガスは 400°C に加熱した銅粉層およびピロガロール溶液により十分に脱酸素を行なった。空気はエアポンプにより送入し、 CO_2 および水分をあらかじめ除去したものを管内に流した。いずれの場合もその流量は 200 ml/min となるように調節された。

III. 実験結果とその検討

1. 窒素中のマンガンフェライトの合成実験

Mn, Fe はともに多くの形の酸化物が存在し、これら相互間に数多くの $MnFe_2O_4$ の生成反応が考えられる。このうち本研究では実験温度において比較的安定と考えられる MnO , Mn_3O_4 および Fe_2O_3 , Fe_3O_4 の組合せからなる次の3つの反応を想定しそれぞれについてその可能性を検討し、かつ合成実験を行なった。



熱力学的検討 B. E. Levin⁴⁾ は各種のフェライトの生成熱を推定し $MnFe_2O_4$ に対しては $\Delta H_{298} = -7.7\text{ kcal/mol}$ の値を与えている。山口氏⁵⁾ はフェライトの生成が固体の付加反応であるためエントロピーおよび比熱の変化は小さく、したがってその自由エネルギー変化 ΔF° は ΔH_{298} に近似すると述べている。さらに最近 K. Schwerdtfeger および A. Muan⁶⁾ は $(Mn, Fe)O$, $(Mn, Fe)_3O_4$ 固溶体において各酸化物の活量を測定し 1150°C における $MnFe_2O_4$ の生成自由エネルギー変化を算出し、反応(1)については -8.9 kcal/mol 、反応(2)については -7.3 kcal/mol を報告している。(3)式についての ΔF° 値は直接報告されていないが、K. Schwerdtfeger らのデータにもとづいて計算すると -3.5 kcal/mol の値が得られる。これらの値は高温加熱によっていずれも $MnFe_2O_4$ 生成反応の進行する可能性を示すものである。

MnO- Fe_2O_3 混合粉体の加熱による生成試験 化学的に純な薬品から調製、配合しタブレットとした混合物を各温度で各時間加熱保持しその生成物について X 線回折を行なった。得られた回折像のうち 2θ が $40\sim 48^\circ$ の間の数例を図-1 に示す。図において矢印にて示した (F), (M) はそれぞれ A.S.T.M による $MnFe_2O_4$ と Fe_3O_4 の (311) 面の回折線の位置を示す。生成物の回折線は 700°C においてすでに現れ、最初その位置は (F) と (M) との中間にありその幅も一般に広い。しかし反応温度が高くなるにしたがい幅せまく鋭くなり位置は低角側にうつり 1200°C ではほぼ $MnFe_2O_4$ のピークの位置に一致するにいたる。低温にてピークの幅が広いのは固相

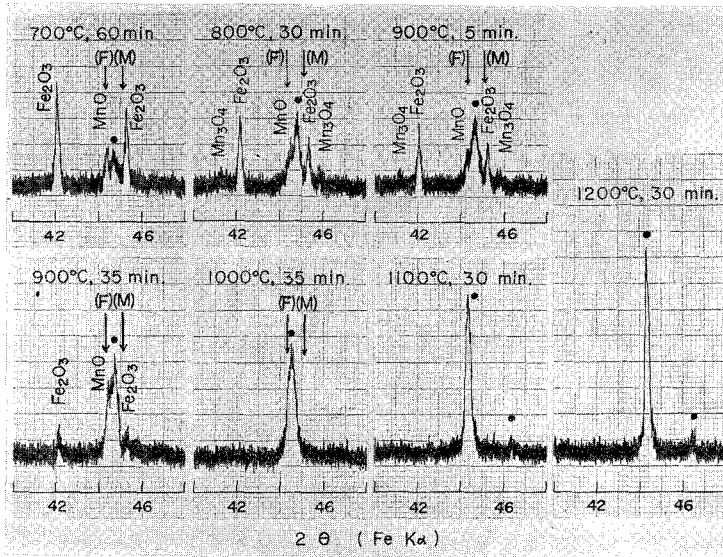
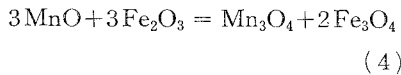


図-1 MnO-Fe₂O₃ 混合粉体の加熱生成物の X 線回折図 (N₂ 気流中)

反応のため初期に生成したマンガンフェライトは Fe₃O₄-Mn₃O₄ 系の連続固溶体の各成分に分散し互いに拡散平均化が起らぬため、ある組成範囲にわたる固溶体の格子定数が統計的分散を示していたためと思われる。またこのピークの位置が高角度側にあるのは初期生成固溶体の多くが Fe₃O₄ に富む側に傾いていたためでありその理由は Mn₃O₄ と Fe₃O₄ の低温における相互溶解度の相違にもよるとと思われるが後述の副反応にも関連があると思われる。

次に 800°C, 900°C の加熱においてその生成物に Mn₃O₄ が明確に検出され、これが 1000°C 以上において消失していることは注目される。本実験の場合他の同様な実験結果からみても雰囲気中の O₂ による酸化とは認めがたく、我々は次式による Mn₃O₄ の生成反応を検討してみた。



G. G. Charette ら⁷⁾ の Mn₃O₄, Fe₂O₃ の解離平衡についてのデータを用いて計算すると、この反応の自由エネルギー変化は 図-2 に表わされる直線となる。またこの図において

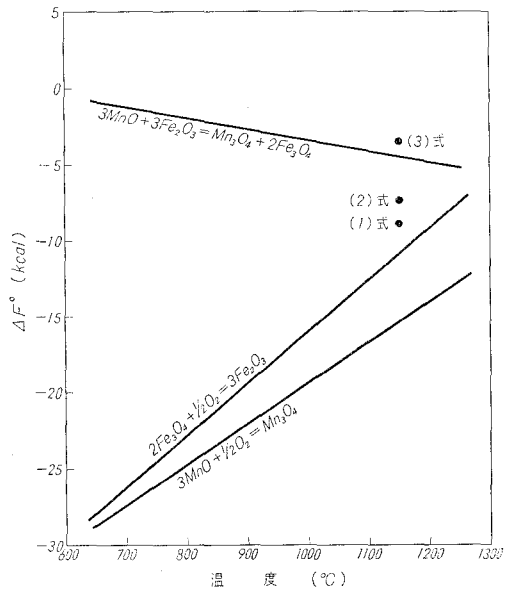


図-2 マンガンフェライトの生成および関連反応の自由エネルギー変化

反応 (1) の前述の ΔF° 値は点で表わされる。(4) 式の直線も (1) 式の点も共に負の値をとるが 1150°C においては (1) 式の負値は (4) に比べて非常に高く同時反応として反応 (4) の進行は考えられない。しかし低温では反応 (1) の ΔF° 値は不明であり、かつ固相反応のために反応速度も小さいことが考えられるので反応 (4) も反応 (1) に平行して起ることも推測できる。図-1 においては Mn_3O_4 と同時に生成するはずの Fe_3O_4 は直ちに $MnFe_2O_4$ 中に固溶し、これが前述のピークの高角度側への移動の因をなしているように考えられる。高温ではほとんど $MnFe_2O_4$ の単相に近くなり、拡散均一化にともないそのピークは鋭く高くなって現われる。

Mn_3O_4 - Fe_3O_4 混合粉体の加熱による生成実験 前述のようにモル比 1:2 に混合した Mn_3O_4 , Fe_3O_4 のタブレットを高温において一定時間保持した。この場合得られた生成物の X 線回折像の一部を図-3 に示す。反応 (1) の場合と同様 800°C, 30 min. のデータにみられるようにはじめ $MnFe_2O_4$ の位置より高角度側にずれて幅広いピークが認められるが高温、長時間になるほどこの生成物のピークは低角度に移りかつ鋭く高くなり 900°C, 30 min. では大略 A.S.T.M による $MnFe_2O_4$ のピーク的位置に移り移動が停止する。このことは最初ある濃度範囲にわたって格子定数値が分散する Fe_3O_4 に富む Fe_3O_4 - Mn_3O_4 固溶体が生じこれが高温長時間になるにしたがい、固溶速度の遅い Mn_3O_4 を次第に溶解するとともに相互に成分の拡散均一化が進行し、1000°C, 30 min. 以上の実験条件においてはほぼ均一な $MnFe_2O_4$ となる過程を示すものと考えられる。

なお図-3 において 800~900°C の加熱の回折像においてはじめ配合されなかった Fe_2O_3 の回折線が明瞭に認められる。これは図-2 に示されるように反応 (4) の ΔF° 値を示す曲線が低温において 0 に近く高温ほど負値が大きくなることより解釈される。すなわち低温においては反応物質の Fe_3O_4 , Mn_3O_4 の量が多く反応 (4) の負値が小さいため局部的な条件により反応 (4) の逆反応が起り Fe_2O_3 が生成するが、高温では ΔF° の負値が大きくなり正の方向の反応が安定し、たとえ一時は Fe_2O_3 が生成しても直ちに Mn_3O_4 , Fe_3O_4 にもどり Mn_3O_4 - Fe_3O_4 固溶体中に固溶するものと思われる。

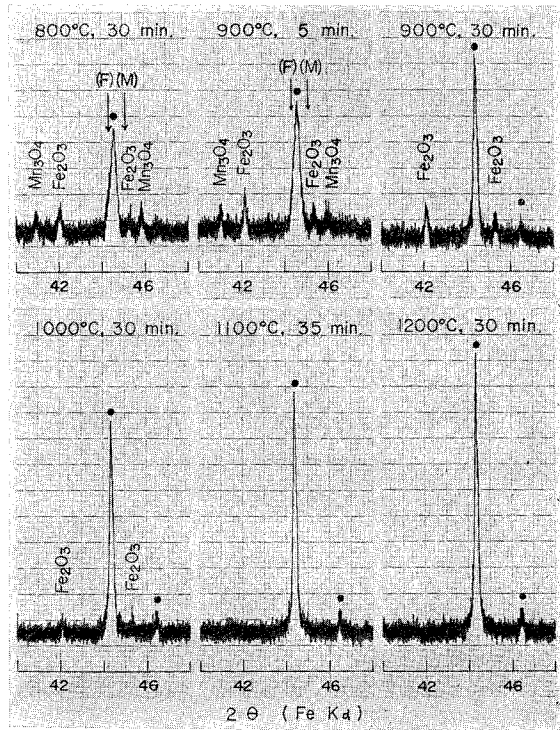


図-3 Mn_3O_4 - Fe_3O_4 混合粉体の加熱生成物の X 線回折図 (N_2 気流中)。

Mn₃O₄-Fe₂O₃ 混合粉体の加熱による生成実験

この場合のタブレットの配合モル比は Mn₃O₄:Fe₂O₃=1:3 となる。高温保持後の X 線回折像の 1 部を図-4 に示す。この場合の生成反応は比較的簡単で 700°C, 30 min. でほとんど反応物質のみの回折像であるが, 800°C, 30 min. においては MnFe₂O₄ のピークが認められ, さらに高温長時間になるにしたがいこのピークは鋭く高く生長し 1100°C, 30 min. 以上では反応物質のピークは全く消失する。この反応による MnFe₂O₄ の生成開始温度については H. Kedesdy および A. Tauber⁹⁾ は N₂ 雰囲気中の場合約 850°C であると報告しているが, 図-4 の 800°C, 30 min. のデータにおいてすでに明瞭に認められ, また我々の行った他の測定結果では 700°C 以下

においてすでにその存在が認められた。この反応は O₂ を解離放出するので上述の結果はいちぢるしく雰囲気によって影響をうけるはずである。

以上 MnFe₂O₄ の酸化鉄, 酸化マンガンからの合成実験の結果, 前述の推定された 3 つの反応のいずれによってもこの化合物は 800°C 以上で容易に生成されることがわかった。しかしながらのある程度以上の酸素分圧をもつ諸工業過程においてはこの温度において Mn₃O₄, Fe₂O₃ が安定であり, 反応 (3) が主体をなすものと推定される。

2. 空気中のマンガンフェライトの合成実験

空気中にて実験温度では酸化鉄および酸化マンガンの安定相は Fe₂O₃ と Mn₃O₄ のみであり, したがって我々はこの 2 者を出発点として窒素中の場合の反応 (3) のみについて合成実験を行なった。高温保持後の試料の X 線回折像の 1 部を図-5 に示す。図-5 の 3 図より高温ほど反応物質の Fe₂O₃ は減じ生成物のマンガンフェライトは増加しており, 反応 (3) の進行過程を示している。しかし次の 2 点において興味のある結果があらわれている。

- 1) 1000°C における加熱試料の回折像に Mn₂O₃ が認められる。
- 2) 1200°C における加熱試料の MnFe₂O₄ の回折線は 1100°C のものより強度が低く幅が広い。

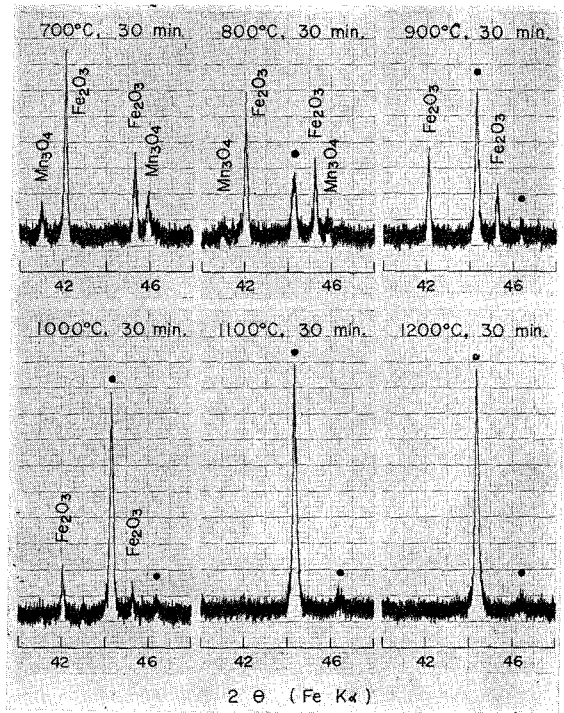
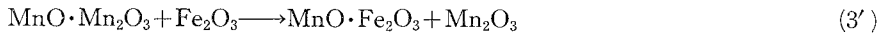


図-4 Mn₃O₄-Fe₂O₃ 混合粉体の加熱生成物の X 線回折図 (N₂ 気流中)

1) については次のように単純に考えることができる。反応(3)は次の2段反応にわけて考えられる。



すなわち(3')の置換反応と(3'')の解離反応となる。(3')が進行し(3'')が停滞したならば Mn_2O_3 が試料中に残留し得るはずである。空气中において(3'')の解離平衡温度は 877°C とされているので平衡状態では当然 Mn_2O_3 は消失するはずである。しかし本実験条件を考える時タブレットの内部においてはこの反応は酸素発生反応であるので酸素圧が高く，また温度勾配により局所的には幾分低温であることも考えられ，さらに Mn_2O_3 はいくらか Fe_2O_3 との相互作用もあり解離温度が上昇することも考えられ(図-6参照)， Mn_2O_3 が存在したままその安定域に冷却されるものと思われる。

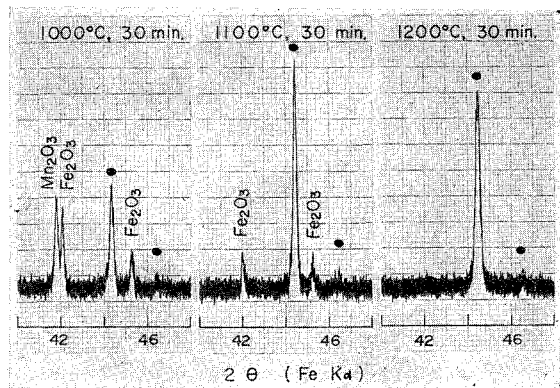


図-5 Mn_3O_4 - Fe_2O_3 混合粉体の加熱生成物のX線回折図(空气中)

第2点については，空気と平衡した酸化鉄—酸化マンガン系状態図³⁾ から説明できる。 1100°C は図-6におけるスピネルよりヘマタイトへの初析線上にあり， 1200°C はスピネル領域内に深く入りこんでいる。加熱により分離生成したスピネルは瞬間瞬間においてあるいは局所局所においてその組成が多少異なり固相反応であるために生成後の拡散均一化が十分に行なわれず，その結果生成したスピネルは初析線上に分散した形のまま冷却されることとなる。 1200°C の高温の場合は平衡状態図においてはすでにスピネル単相になっているが，初期に生成するスピネルは Mn_3O_4 を多く固溶したものであり，次第に Fe_2O_3 の濃度が高くなるためスピネルの析出温度が上昇しその結果生成するスピネルはかなり広域に分散することになる。これが 1100°C より 1200°C の場合，回折線が低く幅広くなる原因と思われる。したがってさらに長時間高温で保持すれば回折線は鋭く高くあらわれるものと思われる。

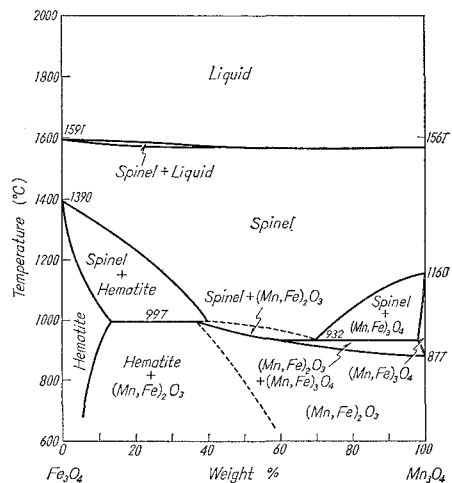


図-6 空气中における酸化マンガン—酸化鉄系状態図³⁾

次に Mn/Fe 比をいろいろに変え、同様に空気中にて 1200°C, 1 hr. 加熱しその生成物の回折線を比較してみた。これらの冷却試料の X 線回折像の 1 部を図-7 に示す。加熱温度 1200°C においては図-6 の状態図からみるとほぼ Fe_3O_4 100~96% はヘマタイト単相, Fe_3O_4 96~75% はスピネル, ヘマタイト共存域となっている。図-7 の 75, 85% Fe_2O_3 のデータはこの状態図から容易に解釈でき、この 1200°C の相がそのまま常温に冷却された形とみることができる。 Fe_3O_4 75% 以下では 1200°C ではスピネル単相域となりこれが冷却された場合スピネル相が

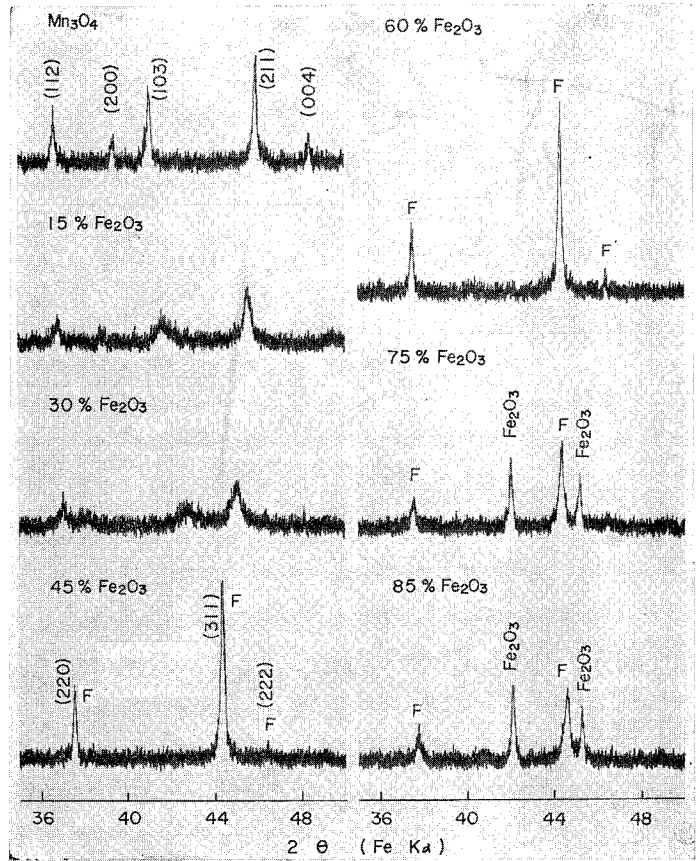


図-7 各配合比の Mn_3O_4 - Fe_2O_3 混合粉末の加熱生成物の X 線回折図 (空气中) F: マンガンフェライト

常温にもち来される。これは Fe_2O_3 60%, 45% の回折線がきわめて簡単なスピネル立方晶の構造を示していることに一致する。また純 Mn_3O_4 は 1160°C における



のきわめて速度の早い結晶変態によって正方構造に変化し、これが常温にもち来されているものと考えられる。30% Fe_2O_3 , 15% Fe_2O_3 の 2 つの回折像はいずれもこの正方 Mn_3O_4 に Fe_3O_4 が固溶したと思われる回折線の移動ならびに強度変化, 分散化がみられる。このことは平衡状態図からみると当然遊離したスピネルを残留する 2 相域であるはずであり、スピネルの回折線の全く認められぬところに疑問が残る。この解釈については今後検討を要する問題と思われる。

3. 酸化鉄を含む天然鉱石の加熱時の挙動

以上純試薬からの数多くのマンガンフェライト合成実験の結果を 1 部先に報告した各地産の天然鉱石の加熱生成物と比較することはきわめて興味深い。

図-8 は比較的多量に酸化鉄を含むマンガン鉱石を 1100°C および 1200°C に 1 hr. 加熱した

場合の回折像を示す。図中の矢印は Mn_3O_4 の主要回折線の位置を示す。また銘柄の下のカッコ内の数字は化学分析結果より算出した $Fe/(Fe+Mn)$ 比を示す。田老鉱は Tephroite から変化した Rhodonite を残留するのでこの分をのぞくと $Fe/(Fe+Mn)$ 比は示した数字より相当高いものに相当する。この数値すなわちマンガン鉱中の Fe 量を考慮し回折像を比較してみるとマンガン鉱石は次のように分けて考えられる。

I. マンガンフェライト型
(スピネル型)

田老，渡島，インド鉱

II. 正方固溶体型

比島，ブラジル，大江鉱

前者は，前述の田老鉱の数

値がより高いものとする $Fe/(Fe+Mn)$ 比おおむね 0.3 以上，

後者は 0.3 以下に明瞭にわかれる。しかしながら 1100°C，1200°C 双方の回折像を示したインド，比島鉱の回折像は興味がある。いずれも 1100°C の場合はマンガンフェライトと正方固溶体双方のピークが現われ，いわゆる 2 者共存型であるが 1200°C になるといずれも一方の回折線が消滅し，インド鉱はマンガンフェライト型，比島鉱は正方固溶体型に変じている。これらの結果をみると多くの鉱石は酸化鉄の偏在により低温の加熱では 2 者共存型をとるが，高温になると拡散均一化が行なわれそれぞれの含鉄量に応じた結晶型をとるように思われる。

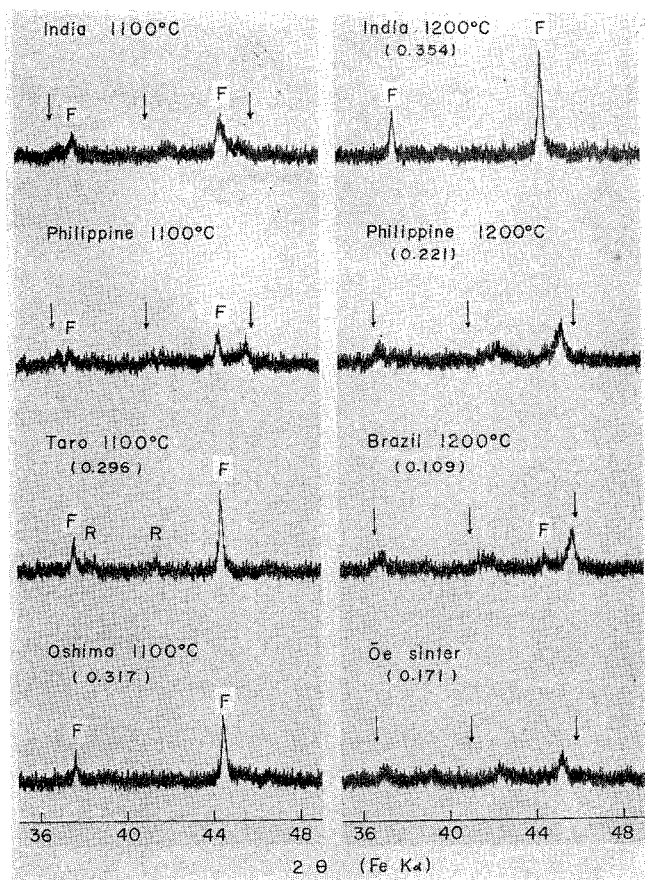


図-8 含鉄マンガン鉱石の空气中加熱生成物の X 線回折図
F: マンガンフェライト R: ロードナイト

IV. 結 言

純酸化マンガンに純酸化鉄を混じり作製したタブレットをいろいろな条件のもとに加熱保持することにより反応生成物を得，これを X 線回折により生成機構を考えた。またこれにより得られた知識をもととして酸化鉄を含む天然鉱石の加熱変化について検討を加えた。得られた結

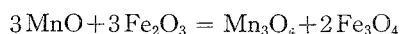
果は次のようである。

1. 本研究は一応マンガンフェライト MnFe_2O_4 の生成を考えその構成比を目標に合成反応を考えたが、我々が人工的に得られた生成物は Fe_3O_4 - Mn_3O_4 間で全率固溶体をつくる高温スピネルの急冷相であると考えられる。

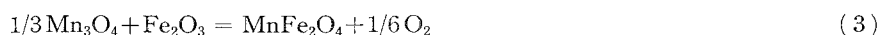
2. Mn/Fe 比 1:2 と一定にして MnO と Fe_2O_3 および Mn_3O_4 と Fe_3O_4 より N_2 気流中で MnFe_2O_4 の合成実験を行なった。それぞれ次の反応式が推定される。



それぞれの場合次の副反応が起ることが推定された。



3. N_2 気流中で Mn_3O_4 , Fe_2O_3 の混合粉体の場合は次の反応が起ると思われる。



4. 空気中の Mn_3O_4 , Fe_2O_3 の混合粉体においても (3) 式の反応が起るが O_2 の解離がおさえられ 1000°C 加熱においても Mn_2O_3 の存在が認められた。

5. Mn/Fe 比をいろいろ変化させ Mn_3O_4 - Fe_3O_4 混合粉体を $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ において加熱保持した場合、高 Fe_2O_3 側は Hematite が残りスピネルと共存するが、 Mn_3O_4 25% 以上の場合は高温では単一のスピネル相となり冷却試料では約 67% Mn_3O_4 を境としてそれ以下ではスピネルの急冷組織となり、それ以上高マンガン側では正方の $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ 固溶体相が生じスピネルはみられなかった。

6. 数種の酸化鉄を含むマンガン鉱石を 1200°C に加熱した場合の生成相を調べた結果、 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})$ の比が 0.3 以下は正方固溶体型、それ以上はおおむね立方スピネル型すなわちマンガンフェライト型の組織をとることがわかった。なお低温加熱の場合は両者共存型をとる場合が多い。

以上の現象についていろいろ考察を加えたがなお不明の点も少なくなく今後の研究にゆだねなければならない。

実験結果の考察に際し種々御助言をいただいた本学理科教室保志講師に末筆ながら謝意を表する。

(昭和 45 年 5 月 20 日受理)

文 献

- 1) 田中章彦・片山 博・金森祥一：室工大研報, 6, 369 (1969).
- 2) L. von Bogdandy u. H.-J. Engell: Die Reduktion der Eisenerze, S. 39 (Berlin. 1967).
- 3) A. Muan and S. Sōmiya: American Journal of Science, 260, 230 (1962).

- 4) 永井彰一郎監修：新しい工業材料の科学. 第1集電気材料, 209 (金原出版, 1963).
- 5) 永井彰一郎監修：新しい工業材料の科学. 第1集電気材料, 209 (金原出版, 1963).
- 6) K. Schwerdtfeger and A. Muan: Trans. Met. Soc. AIME, **239**, 1114 (1967).
- 7) G. G. Charette and S. N. Flengas: J. Electrochem. Soc., **115**, 796 (1968).
- 8) H. Kedesdy and A. Tauber: J. of Metals, **9**, 1140 (1957).