



Title	クラッドのキャラクタリゼーションに関する物理化学研究 : マグネタイトの諸性質に対する調製条件の影響
Author(s)	大橋, 弘士; Ohashi, Hiroshi; 小崎, 完 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 139, 39-48
Issue Date	1988-02-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42089
Type	departmental bulletin paper
File Information	139_39-48.pdf



クラッドのキャラクタリゼーションに関する物理化学研究

——マグネタイトの諸性質に対する調製条件の影響——

大橋 弘士 小崎 完 香西 直文*
宮沢 直裕** 諸住 高

(昭和62年9月30日受理)

Physicochemical Study of Crud Characterization Effect of Preparation Conditions on Magnetite Properties

Hiroshi OHASHI, Tamotsu KOZAKI, Naohumi KOZAI,
Naohiro MIYAZAWA and Takashi MOROZUMI
(Received September 30, 1987)

Abstract

About thirty specimens of magnetite were prepared by five methods under various conditions, and characterized by X-ray diffraction, BET surface area measurement, Mössbauer spectroscopy, and SEM observation. The dissolution rate was also determined in three kinds of decontamination reagents: oxalic acid, EDTA, and EDTA-N₂H₄ solutions.

The morphologies of the products were divided into four groups: sphere, cube, octahedron, and fine particles. Although all of the specimens showed Mössbauer absorption spectrum composed of nine peaks which is typical to magnetite, the intensity ratio of the peak 2 to peak 1, I_2/I_1 , varied with the preparation methods and conditions. The values of the I_2/I_1 ratio were distributed between 0.5 and 1.9, increasing with the decreasing BET surface area. The BET surface area was estimated to be $4\text{m}^2\text{g}^{-1}$ when extrapolated to the limiting I_2/I_1 ratio, 2. The dissolution rate depends upon both the BET surface area and I_2/I_1 ratio. These findings suggest that the valence state of iron as well as the surface area plays important role in the dissolution of magnetite in the decontamination reagents.

1. 緒 言

原子炉一次冷却系配管構造材から冷却水中に放出される腐食生成物は、大部分は不溶性の金属酸化物の形をとり、クラッドと呼ばれている。クラッドの主成分は鉄酸化物であり、炉水条件によりマグネタイト (Fe_3O_4)、ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、ニッケルフェライト (NiFe_2O_4) 等の種々の化学形をとる。一次冷却水中のクラッドは炉心において中性子により放射化され、再び炉心外の配管表面に析出し、原子炉配管付近の放射線量率を増大させ、定期保守等の際に原子炉作業従

原子炉材料科学講座

*現在, 日本原子力研究所

**現在, 日本原子力発電株式会社

事者の被ばく線量の増大をもたらす主因となっている。そこで、被ばく線量低減策として、原子炉系統の化学除染法が提案されている¹⁾

除染剤としては、基本的には、有機酸、酸化剤、還元剤、キレート化剤、界面活性剤が単独であるいは組み合わせられて使用されている。したがって、原子炉の化学除染の合理化に対しては、マグネタイト等の金属酸化物をこれらの除染剤によって溶解する過程の基礎研究が重要である。

マグネタイトはPWRにおけるクラッドのもっとも重要な成分の一つであることが既に示されている。マグネタイトは典型的な逆スピネル型酸化物であって、単純に Fe_3O_4 と表示され、従来、その物性は一義的に決まると考えられて来た。しかし、炉水条件によっては種々の形態、粒径および化学組成のマグネタイトが生成することが考えられる。そこで、本研究においては、既往の文献に基づいて、種々の生成条件においてマグネタイトを調製し、生成条件によるマグネタイトの形態変化と、除染剤のしゅう酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)およびヒドラジン添加 EDTA の各溶液における溶解挙動を調べた。

2. 方 法

2.1 マグネタイトの調製

(1) 水酸化鉄(II)ゲルの熟成による方法

この方法は Sugimoto と Matijevic²⁾ によって報告されたものである。すなわち、硫酸鉄(II)水溶液を KOH 溶液で中和し、さらに 93°C において KNO_3 溶液を加えて酸化熟成することによってマグネタイトを得た。

(2) 均一沈殿法

これは松田と香山³⁾ によって報告された方法である。塩化鉄(II)と塩化鉄(III)の混合溶液に尿素を加え、97°C において反応と熟成を行ってマグネタイトを得た。

(3) ヒドラジン共存下での水酸化鉄(II)ゲルの熟成

これは Maroto ら⁴⁾ による方法である。硫酸鉄(II)と塩化鉄(III)の混合溶液にアンモニア水と硝酸カリウムを混合し、溶液の沸点温度において反応させることによってマグネタイトを得た。ヒドラジンは反応開始直後ないし反応開始以後の適当な時期に添加した。

(4) 水熱合成

これは Booy と Swaddle⁵⁾ によって報告された方法である。まず、ニトリロ三酢酸と硫酸鉄(III)の混合溶液を煮沸し、黄色のニトリロ三酢酸鉄(III)を調製した。これをオートクレーブ中でアルカリ性条件で加熱してマグネタイトを得た。

(5) 水酸化鉄(III)ゾルの反応

これは神鳥ら⁶⁾ によって報告された方法である。まず、煮沸水中に塩化鉄(III)水溶液を加え、水酸化鉄(III)ゾルを調製した。これを透析した後、塩化鉄(II)溶液に加えて反応させてマグネタイトを得た。

いずれの方法においても生成した沈澱物を分離および洗浄した後、80°C で 12 時間以上乾燥し、試料とした。

2.2 特性評価

(1) X 線回折

X 線回折は Debye-Scherrer 法によって行った。マグネタイト試料をすりガラス上にのせ、Co の $\text{K}\alpha$ 線($\lambda=0.179 \text{ nm}$)と Fe フィルターを用いて回折を行った。なお、一部の試料については、

Scherrer の式

$$D_{hkl} = 0.9 \lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

によって、結晶粒子の大きさを決めた。ここで、 D_{hkl} は(h k l)に垂直な方向の平均の厚さ、 B は回折ピークの半価幅 (rad)、 θ は回折角である。 B はWarrenの方法により

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2 \quad (2)$$

と表される。ここで、 B_M は測定試料の回折ピークの半価幅、 B_S は非常に大きな粒子からなる標準試料の回折ピークの半価幅である。本研究では最も鋭い(311)回折線の B_M を用い、 B_S としては方法(4)の水熱合成法によって調製した平均 $5 \mu\text{m}$ のマグネタイト粒子の(311)回折線の半価幅を用いた。

(2) 走査電子顕微鏡観察

電子顕微鏡観察に先立ち、試料を試料台上に導電接着剤ドータイトで固定し、 1.2 kV 、 10 mA で3分間、金蒸着によるコーティングを行った。

(3) 表面積測定

小表面積測定用のBET表面積測定装置を用いて、液体窒素温度(78 K)における窒素の吸着により比表面積を求めた。測定に先立ち、試料は排気しながら 300°C で7時間加熱し、脱水と脱気を行った。

(4) メスバウエー分光測定

メスバウエー分光測定は透過法によって行った。 50 mg の試料をシリコングリース中に均一に分散させ、真鍮製試料ホルダーの 3.14 cm^2 の試料マウント部に出来るだけ様な厚さになるように詰めた。平均試料厚さはマグネタイトとして約 16 mg cm^{-2} である。測定は室温($20 \sim 25^\circ\text{C}$)において行った。コンピュータによるスペクトル解析を行い、異性体シフト、四極子分裂、内部磁場および吸収ピークの面積強度比を求めた。なお、異性体シフトは純鉄を基準にして表示した。

(5) 溶解特性の測定

試料を溶解液に5時間浸漬し、Feの溶解量を原子吸光法により定量した(5時間溶解率)。溶解率の測定に用いた試薬はいずれも市販の特級試薬で、公称純度はしゅう酸(2水和物、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$)とエチレンジアミン四酢酸ナトリウムが99.5%以上、ヒドラジン(水和物、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)が100%であった。これらの試薬を再蒸留水に溶かし、 0.01 M —しゅう酸($\text{pH } 7.0$)、 0.01 M —EDTA ($\text{pH } 7.0$)および 0.01 M —EDTA+ 0.01 M — N_2H_4 ($\text{pH } 7.4$)の3種類の溶解液を調製した。

溶解反応は、 200 ml の三角フラスコ中に溶解液 200 ml を入れ、振とう式恒温槽において所定温度に到達させた後、マグネタイト 46.3 mg (100%溶解時のFe濃度が $3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ に相当する)を添加し、 60°C に保ち、振とうしながら5時間反応させた。この溶液を $0.22 \mu\text{m}$ のミリポアフィルターでろ過し、 5 ml のろ液を硝酸含有再蒸留水によって希釈し、原子吸光分析法によって溶解鉄量を求めた。しゅう酸、EDTAおよびEDTA+ N_2H_4 の共存による測定値に対する影響は許容誤差の範囲内であった。なお、溶解率の一部の測定は溶液およびマグネタイトの量をいずれも上述の $1/4$ 量として行った。

3. 結果と考察

3.1 マグネタイトの形態と粒径

X線回折による定性的な分析によれば、上記の五つのいずれの調製法によってもマグネタイトが生成することが認められた。ただし、生成条件によってはマグネタイトの他に、 $\alpha\text{-FeOOH}$ が共

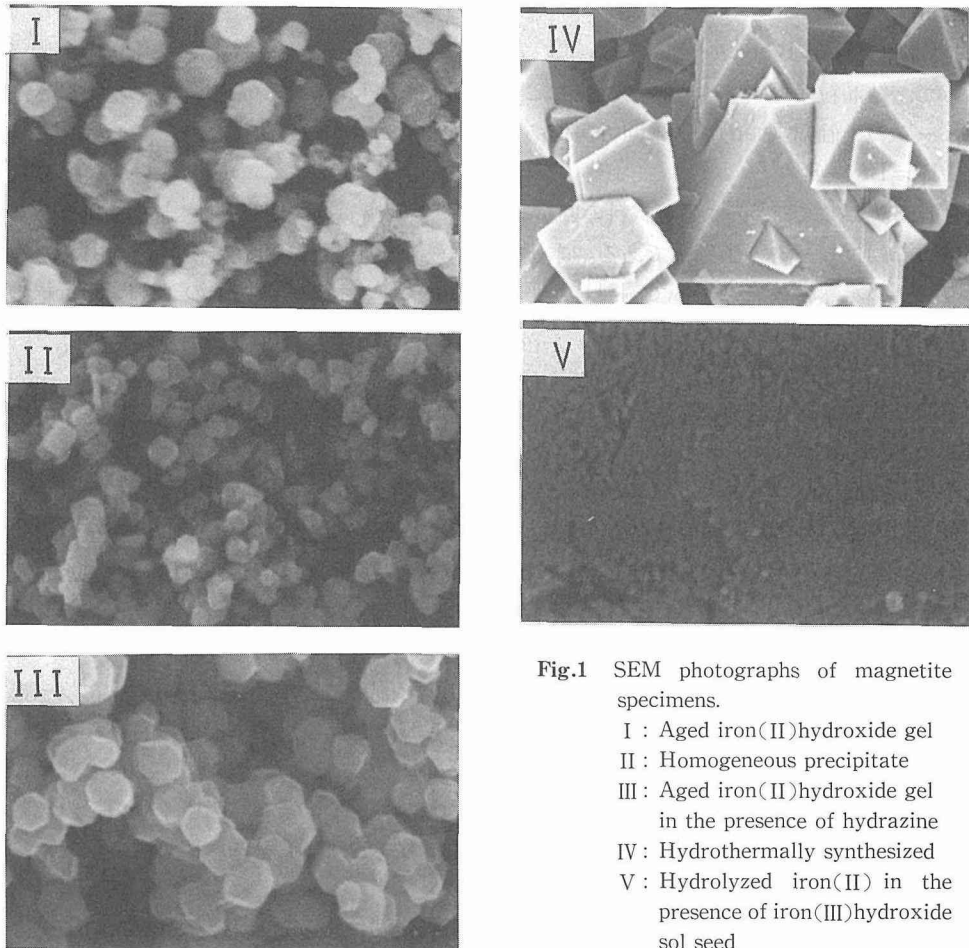


Fig.1 SEM photographs of magnetite specimens.

- I : Aged iron(II)hydroxide gel
- II : Homogeneous precipitate
- III : Aged iron(II)hydroxide gel
in the presence of hydrazine
- IV : Hydrothermally synthesized
- V : Hydrolyzed iron(II) in the
presence of iron(III)hydroxide
sol seed

存して生成した。

これらのマグネタイトの走査電子顕微鏡写真を Fig 1 に示す。すなわち、(1)水酸化鉄(II)ゲルの熟成により生成したマグネタイト粒子は $R = [\text{KOH}]/[\text{FeSO}_4]$ の濃度比が 0.75 ないし 0.83 の鉄過剰の条件ではほぼ球状であった。この比が 0.85 以上では針状の $\alpha\text{-FeOOH}$ が共存すると共に、生成したマグネタイトは立方晶になることがあった ($R=0.90$)。 (2)均一沈殿法により生成したマグネタイトは主として立方晶であった。 (3)ヒドラジン共存下で水酸化鉄(II)ゲルを熟成して得たマグネタイトも立方体あるいは角がとれた多面体を示した。 (4)水熱合成によるものは正八面の粗大粒子となった。また、(5)水酸化鉄(III)ゾルから生成したマグネタイトは微小粒子で 1 万倍程度の倍率では形態の判別は不可能であった。

電子顕微鏡写真上で無作為に 100 ないし 150 個の粒子に注目し、それらの粒径を測定した。ここでいう粒径は、一定方向の 2 平行線が着目粒子に外接する時の距離を測って求めた定方向径である。なお、(5)の試料の粒径は電子顕微鏡写真から求めるには小さ過ぎたので、X 線回折ピークを Scherrer の式(1)によって解析して決定した。(5)の水酸化鉄(III)ゾルから生成したマグネタイト粒子は極端に小さい(100 Å 程度)微粒子であり、(4)の水熱合成により生成したマグネタイト粒子は極端に大きい(5~13.4 μm)が、他の 3 方法からはほぼ同程度の大きさ(1 : 0.23~0.64 μm,

2 : 0.15~0.27 μm , 3 : 0.20~0.72 μm) のマグネタイトが得られた。

調製方法(1)ないし(3)によって得たマグネタイトは、電子顕微鏡写真から求めた粒径が X 線回折によって求めた粒径に比べ 3 ないし 17 倍以上も大きく、単結晶とはみなされない。これに対して、(4)と(5)によって生成したマグネタイトは単結晶と考えられる。

平均粒径を用いて求めたみかけの外表面積と BET 法によって求めた表面積の相関をとってみたのが Fig. 2 である。I, II および III の線はそれぞれ(1), (2)および(3)の調製法によるマグネタイト試料に対応している。マグネタイト試料の粒径あるいは表面積は調製法によって大幅に相違したが、調製法が同じでも調製条件のわずかな相違によって大幅に変化した。しかし、いずれの試料についても BET 表面積と外表面積との間に直線関係が成立している。また、直線の傾きが調製法により異なり、調製法の違いによる試料の個性の違いが明らかに示されている。この直線の傾きは試料の粗度係数に相当する。(1)の水酸化鉄(II)ゲルから生成したマグネタイトは粗度係数が 2.8 で、表面は滑らかでなく、また、粒子内部に細孔を有することを示しているのに対し、(2)の均一沈殿および(3)のヒドラジン共存下における水酸化鉄(II)ゲルの熟成により生成したマグネタイトは、粗度係数が 1.4 と 1.5 で、これらは割合滑らかな表面を有し、また、粒子内部に細孔をあ

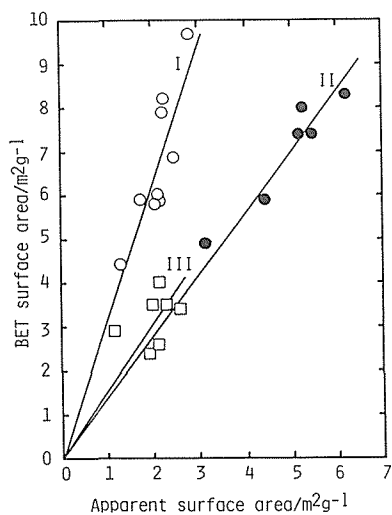


Fig. 2 Relationship between BET and apparent surface areas.

- I : Aged iron(II)hydroxide gel
- II : Homogeneous precipitate
- III : Aged iron(II)hydroxide gel in the presence of hydrazine

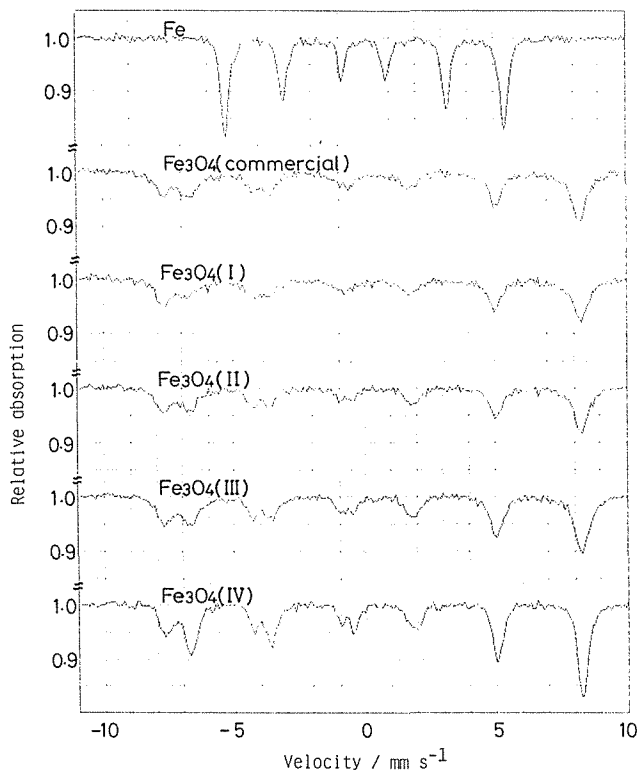


Fig. 3 Mössbauer absorption spectra of magnetite prepared by different methods.

- I : Aged iron(II)hydroxide gel
- II : Homogeneous precipitate
- III : Aged iron(II)hydroxide gel in the presence of hydrazine
- IV : Hydrothermally synthesized

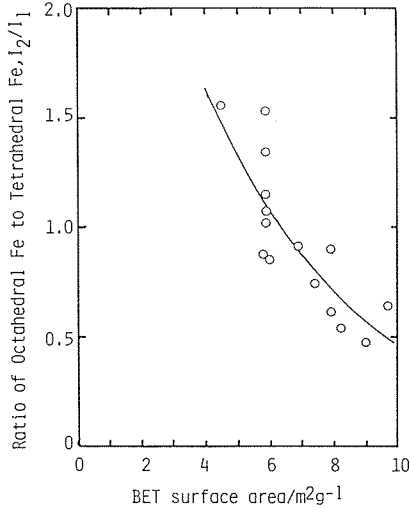


Fig. 4 Relationship between the BET surface area and the I_2/I_1 ratio of Mössbauer peak intensities.

まり含まないことを示している。

3.2 メスバウア吸収スペクトル

Fig. 3 は(1), (4)の調製法において得たマグネタイトのメスバウア吸収スペクトルの測定結果を各1例ずつ示したものである。比較のために純鉄および市販のマグネタイト(添川理化学(株)製の吸収スペクトルも示した。

マグネタイトは逆スピネル型構造の立方晶であり、単位胞に32個の酸素イオン O^{2-} を含む。酸素イオンは四面体位置と八面体位置を形成し、四面体位置には8個の Fe^{3+} を、また、八面体位置には8個の Fe^{3+} と8個の Fe^{2+} を含んでいる。マグネタイトのメスバウア吸収スペクトルはみかけ上9本の吸収ピークからなる(スペクトロメータの分解能がさらによければ右から3本目の吸収ピークが2本にわかれ、10本になる)が、これは各6本ずつの吸収ピークを持つ2組のスペクトルが重なったものと解釈されている。量論組成の場合には、Fig. 3の吸収スペクトルのピークの左から順に、分裂の大きい外側の吸収ピーク、1, 3, 5, 7, 8, 9の組は四面体位置の8個の Fe^{3+} に由来し、分裂の小さい内側の吸収ピーク、2, 4, 6, 7, 8, 9の組は八面体位置の8個の Fe^{3+} と8個の Fe^{2+} に由来する。室温では八面体位置の Fe^{3+} と Fe^{2+} の間に電子ホッピングが行われており、八面体位置の鉄原子に由来するメスバウア吸収スペクトルは1組となる。120 K以下の低温においては電子ホッピングが止まり、八面体位置の Fe^{3+} と Fe^{2+} はそれぞれ別の吸収スペクトルを与える。また、非化学量論組成の場合には、内側の吸収ピークは電子ホッピングにより結ばれた八面体位置の $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 対の鉄原子に由来し、外側の吸収ピークは対を形成しない八面体位置の Fe^{3+} と四面体位置の Fe^{3+} の鉄原子に帰属する。

Fig. 3の各メスバウア吸収スペクトルは、基本的には、従来報告されているものと類似する。た

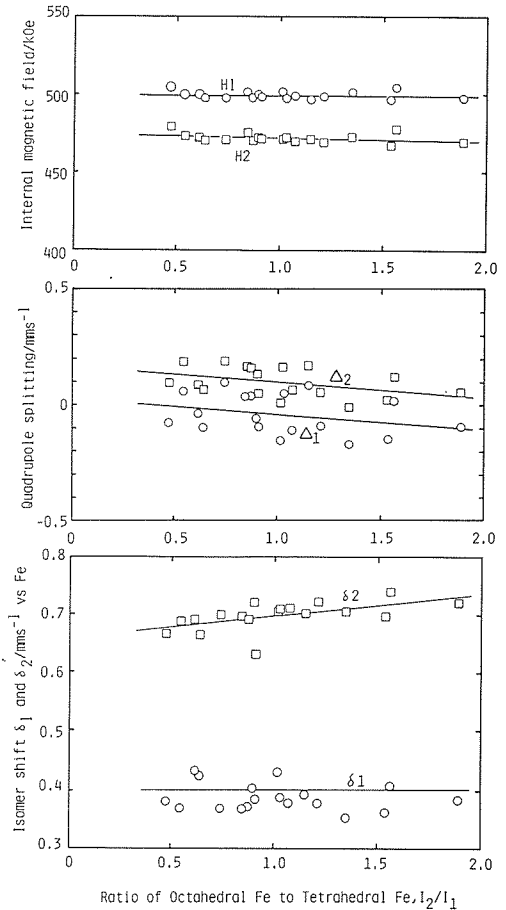


Fig. 5 Dependence of isomer shift, quadrupole splitting, and internal magnetic field upon the I_2/I_1 ratio of Mössbauer absorption spectra.

だ、生成条件によって吸収強度が異なり、(4)の水熱合成によるものを除くと、特に、ピーク 2, 4 および 6 の面積強度が著しく低く、したがって、ピークの 1 と 2, 3 と 4 および 5 と 6 の面積強度比, I_2/I_1 , I_4/I_3 および I_6/I_5 が低い。これらのピーク的面積強度比は原理的に等しいと考えられるので、最強ピーク 1 と 2 の面積強度比, I_2/I_1 を求めた。 I_2/I_1 の比はマグネタイトの酸化の指標となり、 I_2/I_1 の比が低いほどみかけの酸化度が高いと考えることができる。 I_2/I_1 の比を BET 表面積に対してプロットして Fig. 4 の結果を得た。この図は、BET 比表面積がある限度値、およそ $4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、以下の大きな粒子では I_2/I_1 が 2 となり、量論組成のマグネタイトになることを示している。BET 表面積がこの限界値以上になると、比表面積の増大とともに I_2/I_1 比が低下し、マグネタイトのみかけの酸化度が増大することが明らかである。

四面体位置の Fe^{3+} および八面体位置の Fe^{3+} と Fe^{2+} の各々由来する異性体シフト δ_1 と δ_2 、四極子分裂 Δ_1 と Δ_2 および内部磁場 H_1 と H_2 を I_2/I_1 の比に対してプロットして Fig. 5 の結果を得た。

δ_1 はすべて Fe^{3+} に由来するので、 I_2/I_1 比の大小には依存せず、ほぼ純鉄基準で 0.39 mms^{-1} の一定値を示した。これに対して、 δ_2 は I_2/I_1 比の増加につれて増加した。一般に、 Fe^{2+} 化合物の異性体シフト ($1.0 \sim 1.4 \text{ mms}^{-1}$) は Fe^{3+} 化合物の異性体シフトよりもはるかに大きいので、 I_2/I_1 の低下による δ_2 の低下はマグネタイト中で Fe^{2+} イオンの濃度の低下、すなわち、マグネタイトのみかけの酸化度の増大に起因していることを示していると言える。

四面体位置の Fe^{3+} に由来する四極子分裂 Δ_1 と八面体位置の Fe^{3+} と Fe^{2+} に由来する四極子分裂 Δ_2 を比較してみると、全体として、四面体位置の方が八面体位置よりも対称性がやや高いことが認められる。また、みかけの酸化度の増大とともに四面体位置の四極子分裂と八面体位置の四極子分裂はともに増大するが、 Δ_1 は正、 Δ_2 は負であるため、みかけの酸化度の増加とともに四面体位置の方の対称性は悪くなり、八面体位置の方の対称性は良くなることを示唆している。しかし、 I_2/I_1 の変化による Δ_1 と Δ_2 の変化の大きさから判断する限り、みかけの酸化度の変化による対称性の変化は必ずしも大きいとは言えない。

みかけの酸化度の増大による八面体位置の異性体シフト δ_2 の減少および両四極子分裂 Δ_1 と Δ_2 の増大にもかかわらず、内部磁場 H_1 と H_2 の大きさにはほとんど変化が認められなかった。したがって、酸化が進んでも、マグネタイト粒子がさらに微粒子化するという兆候は、事実上、認められない。

3.3 マグネタイトの溶解特性

マグネタイトの 5 時間溶解率は、その調製法、比表面積および溶解液の種類によって大幅に相違した。5 時間溶解率はしゅう酸 (pH 7.0) においては $0.1 \sim 0.7\%$ 、EDTA 単独 (pH 7.0) の場合には $0.5 \sim 3.0\%$ となったが、ヒドラジン添加 EDTA 溶液 (pH 7.4) では $6 \sim 89\%$ と溶解率が大幅に増加した。すなわち、いずれのマグネタイト試料についても溶解率は、しゅう酸 < EDTA < EDTA + N_2H_4 の順に増大した。また、ヒドラジン添加 EDTA 溶液中でのマグネタイトの溶解率は EDTA 単独時の 20~30 倍となった。これはマグネタイトの溶解が還元によって促進されることを示している。

マグネタイトの酸による単純溶解は



と表される。これに対して、還元溶解は

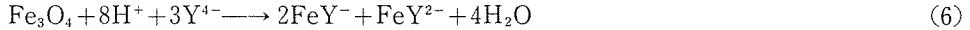


と表される。いずれの調製法によって得たマグネタイトについても、単純溶解よりも還元溶解の方が迅速に進行することが認められた。溶液中に適当な還元剤を共存させていない場合には

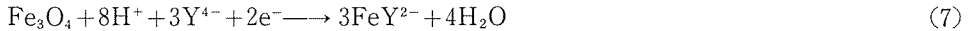


などの反応が生じ、配管母材の腐食溶解を生ずる可能性がある。除染剤に還元剤を含む場合には、溶解率の増加の他、配管系の腐食性の低減にも寄与するものと考えられる。

さらにキレート化剤が共存する場合のマグネタイトの溶解反応は



あるいは



と表される。すなわち、キレート化剤は溶解した Fe^{2+} および Fe^{3+} イオンと結合して、これらのイオンのみかけの溶解度を上げることによって溶解を促進する。しかし、キレート化剤が存在する場合においても、マグネタイトの溶解速度の増大に還元剤が必要であると思われる。

しゅう酸は、還元剤とキレート化剤としての両性質を有しているが、濃度 0.01 M および pH 7.0 の条件では両性質とも極めて弱い。

3.4 マグネタイトの溶解特性と構造との関係

マグネタイトの5時間溶解率を BET 表面積にプロットして Fig. 6 の結果を得た。図に示すように、すべてのデータが調製法毎にそれぞれほぼ直線上にのった。(1)水酸化鉄(II)ゲルの熟成により生成したマグネタイト、(2)均一沈殿法により生成したマグネタイトおよび(3)ヒドラジン共存下での水酸化鉄(II)ゲルの熟成により生成したマグネタイトはそれぞれ溶解性に相違を有し、同じ BET 表面積の試料について比較すると、しゅう酸および EDTA 溶液においては、(2)<(3)<(1)の順で溶解率が增大した。ヒドラジン添加 EDTA 溶液においては、(1)<(2)<(3)の順で溶解率が增大した。

溶解率をみかけの外表面積に対してプロットした場合にも Fig. 6 と同様な関係が得られた。ただ、この場合には、ヒドラジン添加 EDTA における同一表面積の試料に対する溶解率の順序も(2)<(3)<(1)となり、しゅう酸および EDTA 溶液において得たデータを BET 表面積に対してプロット

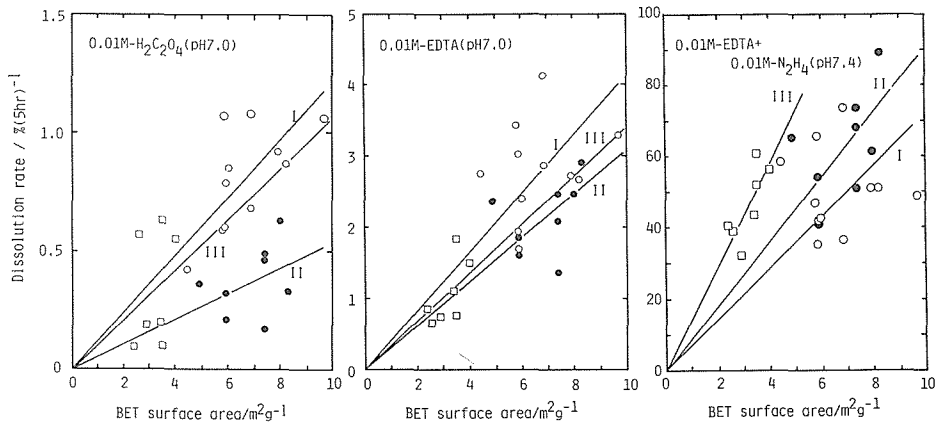


Fig. 6 Dependence of dissolution rate on BET surface area.

- I : Aged iron(II)hydroxide gel
- II : Homogeneous precipitate
- III : Aged iron(II)hydroxide gel
in the presence of hydrazine

した場合と同じ順序になった。したがって、いずれの溶解剤においてもマグネタイト試料の溶解性を比較し、その個性を評価することは可能である。また、Fig. 6 を見る限り、溶解性の相違は試料表面の粗度のみならず、生成条件による表面の原子レベルの差にも依存していると考えなければならない。

そこで、マグネタイトの単位面積あたりの溶解率をメスバウアー吸収スペクトルの I_2/I_1 に対してプロットしてみた(Fig. 7)。しゅう酸、EDTA およびヒドラジン添加 EDTA のいずれの場合においても、面積補正をしない溶解率は I_2/I_1 の増加とともに減少しているが、単位面積に割り振ると、

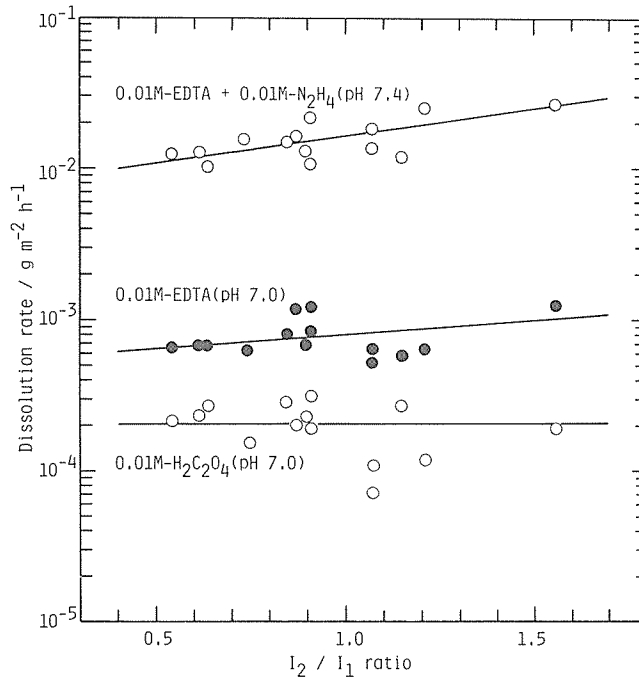


Fig. 7 Dependence of dissolution rate on the I_2/I_1 ratio.

I_2/I_1 の影響がほとんど認められないか(しゅう酸)、この値の上昇とともに増大する傾向が認められた(EDTA および EDTA + N_2H_4)。この場合、3種類の調製法による試料に対する測定結果は同一の直線上に整理された。

マグネタイトの四面体位置の Fe^{3+} の無反跳分率と八面体位置の Fe^{3+} と Fe^{2+} の無反跳分率は等しいと考えられるので、 I_2/I_1 の比が2であれば、このマグネタイトは量論組成の Fe_3O_4 である。この比が2より小さくなるにつれて超化学量論性が大きくなり、みかけの酸化度が増加する。また、定性的には粒子の微細な試料で吸収強度が低く、粒子の粗大な試料では吸収強度が高くなる。事実、(4)の水熱合成によって得たマグネタイトのメスバウアー吸収スペクトルは吸収強度が高く、また、 I_2/I_1 の比が約1.9であり、この試料は量論組成に極めて近いマグネタイトであることを示唆している。これに対して、(1)~(3)のマグネタイトは I_2/I_1 の比がかなり小さく、八面体位置の電子ホッピングをしている Fe^{3+} と Fe^{2+} の数が、電子ホッピングにあずからない八面体位置の Fe^{3+} と四面体位置の Fe^{3+} の数に比べて相対的に少ないことを示している。これは、比表面積の増大がマグネタイト内の Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化に寄与していることを示しているとも言える。マグネタイトが Fe_3O_4 の組成よりもみかけの酸化度が増加するにつれて、すなわち、 Fe_3O_4 からみて超化

学量論性が高いほど、溶解性が低くなることは、一般に、酸化鉄が還元雰囲気において溶解しやすいという従来の指摘と一致するように見える。しかし、この影響が予想以上に小さいことが見出されたことは注目すべきことである。

4. 結 言

原子炉の化学除染に関する基礎資料を得る目的で、五つの調製法の種々の条件においてマグネタイトを調製し、そのキャラクタリゼーションを X 線回折、走査電子顕微鏡観察、BET 表面積測定およびメスバウワ分光測定によった行った。さらに、しゅう酸、EDTA およびヒドラジン添加 EDTA 溶液における 5 時間溶解率の測定を行い、キャラクタリゼーションの結果と溶解性との関連を検討した。

(1)水酸化鉄(II)ゲルの熟成、(2)均一沈殿、(3)ヒドラジン共存下での水酸化鉄(II)ゲルの熟成、(4)水熱合成および(5)水酸化鉄(III)ゾルの反応によって生成したマグネタイトの形態は球、立方体、八面体および微細粒子の四つに分類できた。また、みかけの外表面積と BET 表面積の間に比例関係が見出され、この関係から求めた粗度係数によると、(1)のマグネタイトよりも(2)および(3)のマグネタイトの方が表面が平滑であった。

いずれの製法による試料も、マグネタイトに典型的な 9 本の吸収ピークからなるメスバウワ吸収スペクトルを示した。マグネタイトの四面体位置および八面体位置のそれぞれに由来する異性体シフト、四極子分裂、内部磁場およびピーク 1 の面積強度に対するピーク 2 の面積強度の比、 I_2/I_1 は調製法と調製条件に依存して変化した。 I_2/I_1 の比は 0.5 から 1.9 の間で変動し、BET 表面積の増加とともに I_2/I_1 比は低下した。極限の I_2/I_1 比、2、へ外挿するとき、BET 表面積は $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となった。

いずれのマグネタイト試料についても 5 時間溶解率は、しゅう酸 < EDTA < EDTA + N_2H_4 の順に増加した。溶解率は BET 表面積の他、 I_2/I_1 にも依存しており、試料の表面積のみならず、マグネタイト内の鉄の原子価状態も溶解性に重要な役割を演じていることを示唆した。

今後、化学分析によるマグネタイト内の Fe^{2+} と Fe^{3+} イオン濃度の決定、メスバウワ分光測定によるマグネタイトのデバイ温度および無反跳分率の決定を行い、鉄イオンの周囲の格子力学的状況と溶解性との対応を明らかにすることが必要である。

参 考 文 献

- 1) 石博顕吉監修：原子力施設における除染技術，テクノプロジェクト (1987)
- 2) T. Sugimoto, E. Matijevic: J. Colloid and Interface Science, **74**, 227 (1980).
- 3) 松田恵三, 香山 勲: 日化, **23** (1983).
- 4) A. J. Maroto, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni, G. A. Urrutia: Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 2, BNES, p. 241 (1980).
- 5) M. Booy, T. W. Swaddle: Can. J. Chem., **56**, 402 (1978).
- 6) 神鳥和彦, 新井 浩, 今野紀二郎, 北原文雄: 日化, **1357** (1984).