

酸化鉄の結晶生長と分解

On Crystal Growth and Decomposition of Iron Oxides

原 善四郎*・板橋 正雄*・大熊 照久*

Zenshiro HARA, Masao ITABASHI and Teruhisa OKUMA

筆者らの1人はさきに、新潟地震第2火災の火元現場から発掘された鉄粉塊について、X線回折、熱分析、赤外線吸収などの方法でその成分を調べ、鉄粉の加熱試験の結果と比較することによって、鉄粉塊の熱履歴を推定した¹⁾。

今回、さらに走査型電顕、X線ピンホール写真法で鉄粉塊の結晶粒度を調べたので、その結果を報告する。なお、前報の補足として、FeOの分解温度について検討した結果もあわせて報告する。

鉄粉塊の結晶粒度

実験方法

すでに崩壊している鉄粉塊の表面、中心、裏面からそれぞれ試料約30gを採取した。表面には炭質物が、裏面にはクラフト紙が付着していた。各試料の付着物を除いたのち、1部をエリスるつばで100メッシュ程度に軽く粉砕して走査型電顕の試料とした。他の1部は塊のまま樹脂に埋めてX線ピンホール写真を撮った(背面反射、対陰極Co, フィルム距離30mm)。

比較のために、発掘鉄粉塊と同種類の鉄粉(Höganäs MH-100-24)を海水に浸したのち、大気中に約6ヵ月放置しておいた鉄粉(放置鉄粉と名付ける)、およびそれを空気中で500°C、1000°C、1300°Cでそれぞれ30分加熱したものについて、上記と同様の方法で検査した。

結果

鉄粉塊各部の走査型電顕写真を写真1右列に示した。100メッシュ程度の粒子が実は5μ程度の粒子から成り、その各粒子はさらに細かい粒子(0.1μ程度)から成っていることが判る。この様相は鉄粉塊の各部に共通している。

放置鉄粉、およびそれを空気中加熱したものの電顕写真を写真2右列に示した。放置鉄粉および500°C加熱鉄粉は写真1の鉄粉塊各部に類似しているが、1000°C加熱鉄粉および1300°C加熱鉄粉の写真は、氷砂糖のように結晶が発達した様相を示している。

鉄粉塊各部のX線ピンホール写真を写真1左列に、また放置鉄粉および加熱鉄粉のX線ピンホール写真を写真2左列に示した。鉄粉塊各部の写真では、いずれも金属

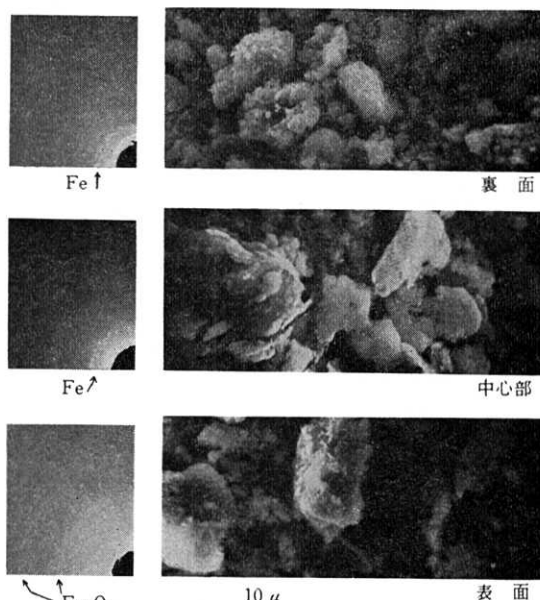


写真1 鉄粉塊各部の走査型電子顕微鏡写真(右列) X線ピンホール写真(左列)

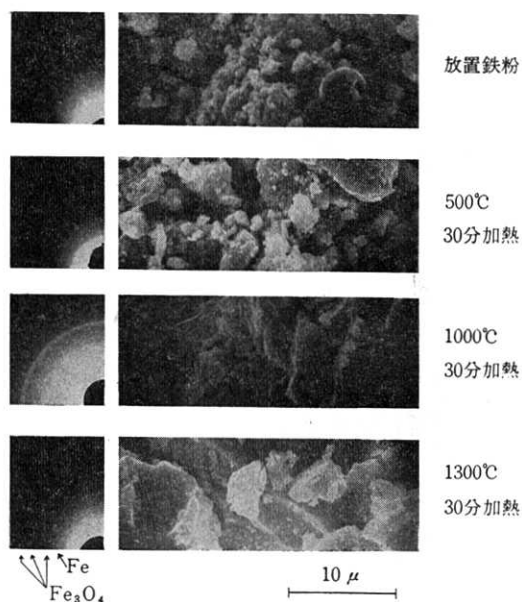


写真2 放置鉄粉および空気中加熱処理した鉄粉の走査型電子顕微鏡写真(右列)およびX線ピンホール写真(左列)

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

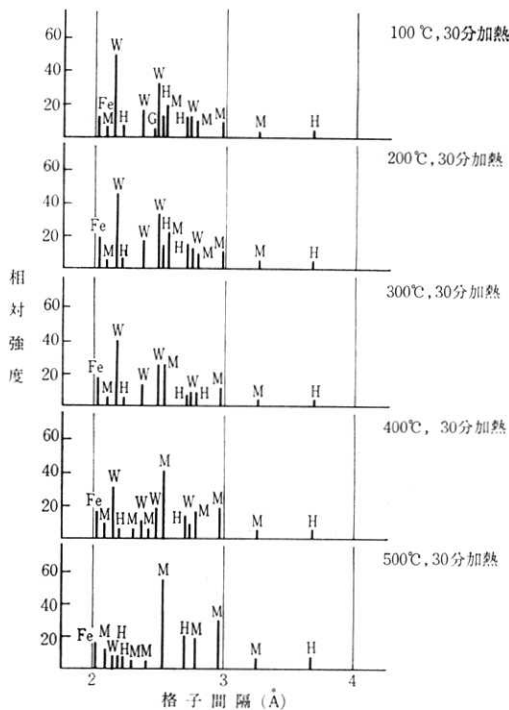
鉄のX線回折像が斑点となって表われ、 Fe_3O_4 の回折像がリング状に表われている。放置鉄粉および $500^\circ C$ 加熱鉄粉のX線回折像は鉄粉塊各部のそれと同様であるが、 $1000^\circ C$ 加熱鉄粉では Fe_3O_4 のリングの中に斑点が見えており、 $1300^\circ C$ 加熱鉄粉では Fe_3O_4 の回折像は斑点になっている。

考察

これらの結果から鉄粉塊の結晶粒度について考察してみる。鉄粉塊中の金属鉄の粒度は、X線ピンホール写真に使用したX線束が 0.1 mm 程度であり、斑点数が 10 個程度であることから $10\ \mu$ 程度の粒度と判定できる。また鉄粉塊中の Fe_3O_4 の粒度は、X線回折像が拡散したリングになっていること、および走査型電顕像から、約 $0.1\ \mu$ 程度と判定される。このことは放置鉄粉についても同様である。

一方、加熱鉄粉では、 Fe_3O_4 結晶の生長がX線回折像にも走査型電顕像にも認められ、とくに $1300^\circ C$ 加熱鉄粉の Fe_3O_4 結晶の粒度は、X線回折リングの切れ方から $10\ \mu$ 程度と判定される。

つまり、新潟火災現場から発掘された鉄粉塊中の Fe_3O_4 の結晶粒度は、走査型電顕、X線ピンホール写真で調べた結果では $0.1\ \mu$ 程度である。このことは前報で、この鉄粉塊が $150^\circ C$ 以上の温度を経たことがないとした筆者の一人の判定を補強する。



M: Fe_3O_4 , H: Fe_2O_3 , W: FeO , Fe: 金属鉄 G: $\alpha\text{-FeOOH}$
 図1 加熱鉄粉のX線回折図

FeO の分解温度

前報で、さび付き鉄粉を $110^\circ C \sim 700^\circ C$ の各温度で空气中加熱したとき、 $500^\circ C$ 以上では FeO の生成が認められることを示した。そのさい、加熱生成物の熱分析曲線において、 $500^\circ C$ 、 $700^\circ C$ の加熱生成物では $300^\circ C$ かなりの発熱ピークが認められた。このピークが何を意味するかを明らかにする目的で、以下の実験を行なった。

上記の放置鉄粉を $700^\circ C$ で空气中加熱して FeO を生成させ、この試料をふたたび $100^\circ C \sim 500^\circ C$ の各温度で 30 分づつ空气中加熱し、その成分の変化をX線回折および光学顕微鏡で調べた。

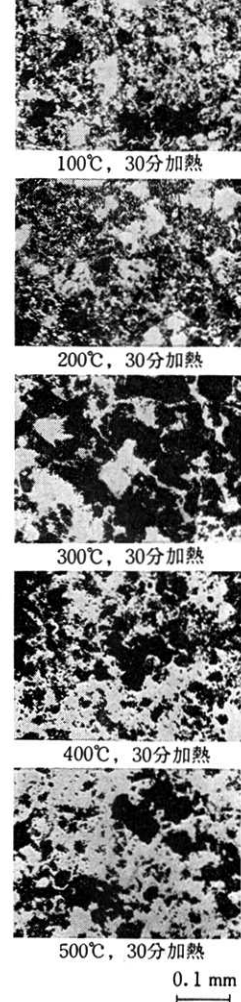


写真3 加熱鉄粉の顕微鏡組織

X線回折図を図1に示した。 $100^\circ C$ 、 $200^\circ C$ 加熱では FeO (図中 W) が Fe_3O_4 (図中 M) よりも多いが、 $300^\circ C$ では FeO が減って Fe_3O_4 が相対的に増大している。 $400^\circ C$ 、 $500^\circ C$ では FeO が激減している。

顕微鏡組織を写真3に示した。 $400^\circ C$ 、 $500^\circ C$ 加熱試料では Fe_3O_4 が著しく発達している。

これらの結果から $4FeO \rightarrow Fe + Fe_3O_4$ という分解反応は $300^\circ C$ から速度が増すものと判定される。上記の熱分析曲線の $300^\circ C$ の発熱ピークはこの分解反応によるものと考えられる。

おわりに実験について御援助を得た本間研究室、今岡研究室の皆様へ感謝いたします。

(1970年10月23日受理)

文献

- 1) 原善四郎: 生産研究, 22 (1970) 400