



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	一酸化炭素から純鉄板上へ析出した炭素の形態と繊維状炭素の析出機構
Author(s)	柏谷, 悦章; 石井, 邦宜
Citation	日本金属学会誌, 52(11), 1103-1112 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.52.11_1103
Issue Date	1988-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75712
Type	journal article
File Information	J. Jap. Inst. Metals 52(11) 1103.pdf



一酸化炭素から純鉄板上へ析出した炭素の形態と 繊維状炭素の析出機構*

柏谷悦章** 石井邦宜**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 11 (1988), pp. 1103-1112

Morphology of Carbon Deposited from Carbon Monoxide and Mechanism of Formation of Carbon Fiber

Yoshiaki Kashiwaya** and Kuniyoshi Ishii**

The morphology and formation mechanism of carbon decomposed from CO gas on pure iron foil has been investigated at temperatures from 673 to 973 K. Carbon formed on iron foil consisted of two types of carbon, the particle-like carbon in the surface of the deposited layer and the fibrous one in the inner layer. On the other hand, the carbon deposited on powdery carbonyl iron was also fibrous. Thus the most of the precipitated carbon was fibrous. The carbon fiber had always a particle composed of C and Fe, so it appeared to grow from the particle acting as catalyst. The selected area diffraction (SAD) pattern of the particle was consistent with that of Fe-C (ASTM 3-0400), which has been known as the Fe-bearing graphite solid solution. The particle decomposed to the stable compound of Fe_3C and ordinary graphite during annealing (773 K, 1.8×10^4 s) in He. A similar reaction proceeded under electron beam irradiation in an ultra-high voltage electron microscope (UHVEM), and it was found that the particle transformed to a stable phase through a $\text{Fe-C} \rightarrow \text{Fe}_5\text{C}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ process.

It was also observed by the UHVEM that each fiber was composed of a finer texture of graphite. The angle between the graphite $\langle 002 \rangle$ and the direction of fiber growth was about 20° and $\langle 002 \rangle_{(\text{Fe-C})} \parallel \langle 002 \rangle_{(\text{graphite})}$. The mechanism of growth of the fiber was considered from those experimental results as follows: (1) CO molecule adsorbs on Fe-C making the atmosphere around the Fe atom in catalyst. (2) The CO adsorbed decomposes to the carbon atom and CO_2 , and then the free carbon atom accumulates as intercalant between Fe-C(002) carbon planes. (3) As the intercalated carbon atoms increase, the atoms form a new A-stacking plane of Fe-C. (4) The old A-plane of Fe-C moves to the [111] direction, that is, the direction of fiber growth, and forms a new B-stacking plane of graphite. Then the growth axis and [002] of graphite make an angle of 20° , in good agreement with the value obtained by electron microscope observations.

(Received May 27, 1988)

Keywords: carbon deposition, formation of carbon fiber, iron carbide, decomposition of carbon monoxide morphology, mechanism

I. 緒 言

酸化鉄の低温(673~973 K)還元時に析出する炭素は、反応性に富むとされている。この炭素は高温でガス化すると考えられるので、直接製鉄法などでは還元に対して無視しえないと思われる。また高炉においても、炭素析出が鉱石類の低温粉化や耐火物のスポーリングの一因となるほか、析出炭素との水性ガス反応によって、ガス利用率が向上すると考えられるので、水素ガスの影響を考察する際には、特に重要である⁽¹⁾。さらに、析出炭素の形態がベンゼンな

どの炭化水素からの気相成長炭素繊維⁽²⁾⁽³⁾や種々の炭化水素を用いて Fe, Ni, Co およびそれらの合金を触媒として得られた炭素繊維⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾に似ており⁽⁷⁾、この炭素繊維との違いを明確にし、その生成機構を解明することは、新素材開発へのアプローチにもつながるものと思われる。

CO ガスからの炭素析出反応については、古くから多くの研究がなされており⁽⁸⁾⁽⁹⁾、速度論的な解析も行われている⁽¹⁰⁾。しかしながら現在のところ、この反応に共通した認識は、

(1) 触媒反応であるが Fe_3C に触媒能はない。

(2) ガスへの H_2 添加、固体へのアルカリ、Zn 添加は

** 北海道大学工学部金属工学科(Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

* 1985 年 10 月日本金属学会新潟大会および 1986 年 10 月名古屋大会に一部発表

反応を促進させる。

(3) 反応速度を最適にする温度が存在する。

など、おおよそのことに限られ、析出過程、反応機構、析出形態、析出炭素の反応性などの詳細については明らかでない。例えば、触媒物質が何かについては、金属鉄⁽¹¹⁾、炭化鉄(Fe_2C ⁽¹²⁾, Fe_5C_2 ⁽¹³⁾)†, 鉄/酸化鉄界面⁽¹⁴⁾, など諸説があり研究者によってことなっている。

本研究では、鉄鉱石類還元過程における析出炭素の発生場所、量、反応性を知る目的から、まず純鉄上への CO からの炭素析出反応について、生成条件、炭素の形状など形態学的な面について調査した。その結果、析出炭素には少なくとも 2 種類の異なる形態があることがわかった⁽⁷⁾。本報告では、その内、量的に最も多い繊維状炭素^{(13)(18)~(20)}に着目し、その形態を明らかにするとともに、さきに報告した触媒物質について詳しく調査し、結晶学的な構造の解明から析出機構を考察した。

II. 実 験

1. 装 置

実験に用いた炉は石英製で、Fig.1 のように鼓型をしており、中央の狭搾部にヒーターを巻いて加熱した。一端には石英製のオプティカルフラットを摺り合わせシールによって取り付け、実験中の試料表面を横から光学(実体)顕微鏡で観察できるようにした。他端はアルミニウム製の水冷キャップでシールし、熱電対の保護管を挿入した。保護管の先端にはアルミナ製の試料支持台をセメントで固定した。板状試料はこの支持台に垂直に立ててセットした。

炉の温度は PID 制御されており、実験中の試料近傍の温度変動は、 $\pm 0.2 \text{ K}$ 以下である。また、炉の均熱帯(実験温度 $\pm 2 \text{ K}$)は約 5 mm と狭いが、試料の厚さ 0.4 mm にくらべて十分大きい。

各種ガスは、脱水したほかは特にガス洗浄系を通さずに直接それぞれのボンベから導入した。流量は熱量型の流量調整器(MFC)で制御した。

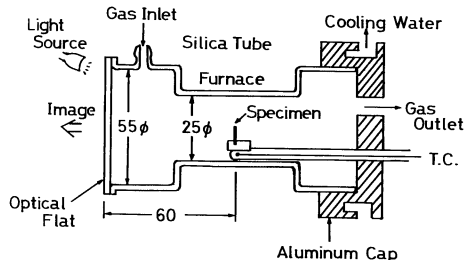


Fig.1 Schematic diagram of electric furnace.

2. 試料および実験条件

鉄試料の化学組成を Table 1 に示す。電解鉄を真空溶

Table 1 Chemical composition of pure iron foil (mass%).

	C	Si	P	S	Co	Ni	Fe
Pure iron	0.006	0.0015	0.0007	0.005	0.0098	0.0033	99.97

解、脱酸して得た純鉄棒を圧延し、厚さ 0.4 mm の薄板として、これから $4 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の矩形試料を切り出した。これをエメリー紙 1500 番まで湿式研磨した後、化学研磨して鏡面に仕上げ、さらに、アルコールとアセトンで脱脂して実験に供した。鉄試料としてはこのほかに、微粒で反応性に富む、試薬のカルボニル鉄粉を用い、比較実験を行った。

本実験の炭素析出反応は、鉄表面での触媒反応であると考えられる。そのため、CO ガス流通時の鉄表面の状態および反応ガス組成は、炭素の析出量に大きく影響すると推測される。そこで、鉄表面の酸化皮膜薄層、および CO に対する H_2 添加の二つに注目し、炭素析出反応に与える影響を調査した(Fig.2)。化学研磨した鉄のごく表面は酸化されている。それを目的温度まで Ar 気流中で加熱する間に、表面の酸化皮膜はさらに厚くなる。この状態ですぐに CO を流し炭素を析出させる実験を A とする。CO を流通させる前に、 H_2 で表面の酸化皮膜を還元したのち、超高純度 He で炉内 H_2 を十分置換して還元処理を停止させ、ついで CO を流したものを B とする。また A, B において、CO に $5 \text{ vol}\%$ の H_2 を添加した場合を A' および B' とする。使用したガスの純度は、 $\text{CO} > 99.99\%$ ($\text{O}_2 < 100$, $\text{H}_2 < 100$, $\text{CO}_2 < 100$, $\text{H}_2\text{O} < 15$, 単位 ppm), $\text{Ar} > 99.998\%$, $\text{He} > 99.99998\%$, $\text{H}_2 > 99.99\%$ の純度のものである。CO (+ H_2)の流量は $3.33 \text{ cm}^3/\text{s}$ (at STP, 以下同じ)で、炉狭搾部の線速度に換算すると、 0.68 cm/s である。

実験は、 $673 \sim 973 \text{ K}$ で $3600 \sim 6000 \text{ s}$ 間、実体顕微鏡で析出状況を観察しつつ行った。実験後は直ちに Ar ガスに切り替えて炉冷した。取り出した試料は、重量測定後、適宜、走査電子顕微鏡(SEM)観察、透過電子顕微鏡(TEM)観察(制限視野回折(SAD), エネルギー分散型 X 線分析(EDX)を含む)、炭素粉末の X 線回折、EPMA 分析などに供した。TEM 用には、鏡体内の汚れを防ぐため、炭素粉末をコロジオン膜でつつみ、銅のメッシュですくい上げて試料とした。

Pre-heat	Surface Treatment	Stopping of Treatment	Deposition	Notation
Ar	H ₂	He	CO	A
			CO	B
	H ₂	He	CO+5vol%H ₂	A'
			CO+5vol%H ₂	B'

Fig.2 Four types of carbon deposition.

† K.H.Jack は当初 Hägg carbide(χ -iron carbide)の組成を Fe_{20}C_9 ⁽¹⁵⁾ と発表したが後に Fe_5C_2 ⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ に訂正している。

III. 実験結果と考察

1. 光学顕微鏡による炭素析出状況の観察

反応の潜伏期間(目視によって判定)が短いほど、炭素析出量が多い傾向にあり、これらの間にはなんらかの関係があると思われる。A と B および A' と B' で潜伏期間に差はなく、 H_2 による酸化皮膜除去の影響は大きくなかった。しかしながら、処理後の H_2 除去に用いた He は脱酸処理しておらず($P_{O_2} \approx 10^{-7}$)置換している間の再酸化が考えられるので、酸化皮膜の影響についてはなお検討の余地がある。一方、反応ガスとしての H_2 添加の影響は顕著であった。 H_2 ガスを添加しない A と B の実験では、CO を流した当初は浸炭により試料表面が変色するだけで、1800~2400 s 後にはじめて遊離炭素が析出した。このような場合、以後の析出速度も遅く、まれには炭素析出しないこともあった。これに対し H_2 添加した A' と B' では、潜伏期間は短く、60~360 s 後には炭素析出が始まり、析出量も多い。カルボニル鉄を用いたとき、 H_2 添加しないと炭素は析出しなかった。そのため、カルボニル鉄を用いて多量の炭素を作るときは、CO-5 vol% H_2 の混合ガスを用いた。

炭素は鉄板上だけに析出するとは限らない。鉄試料上に多量の炭素が析出する時期になると、試料を支持しているアルミナ台や、時には反応管内壁(試料の周囲に多い)にも

析出することがある。反応管類は実験に先立ち、入念に洗浄して触媒となる可能性のある金属質、酸化鉄などを除去している。試料から鉄カルボニルなどのガス体(確認はされていないが)として飛散したメタルが管壁で析出して触媒となったのか、あるいはそれらのガス自体が析出反応になんらかの役割を果たしたことも考えられる。

Fig.3 は純鉄上の炭素析出を実体顕微鏡で直接観察したものである。温度は 873 K で、B' タイプの実験である。Ar 中で昇温すると(b)のように表面全体に酸化皮膜が生成する。これを H_2 処理すると(c)のように斑点状に還元が開始する。これは H_2 還元特有のもので、A, B タイプの CO 還元の際には見られない。試料表面全面が金属光沢で覆われたところで H_2 を止め(同図(d)), He で置換したのち CO- H_2 混合ガスに切り替えて炭素析出反応を起こさせる。この場合、析出炭素が目視確認できるようになるのは CO を流してから約 300 s 後であった。その後、析出層は厚さを増すと同時に、あたかも地層が褶曲するようにして成長する。そのため、(f)ではピントが合わなくなっている。写真上の矢印は、試料表面に付着させたアルミナ繊維のマーカーである。炭素が析出して常に見えており、炭素層がアルミナ繊維を覆うように表面に堆積するのではなく、下地側(鉄試料表面側)から成長することを示している。

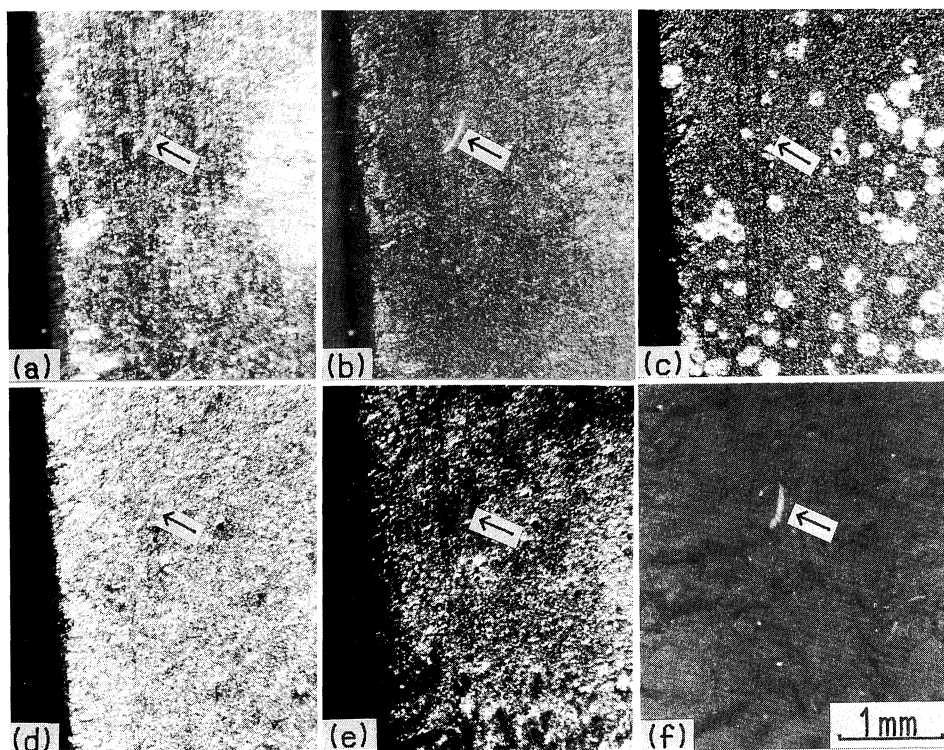


Fig.3 Direct observation of carbon deposition by high temperature optical microscope (873 K, type B').

(a) before experiment, (b) surface treatment 0 s, (c) surface treatment 60 s, (d) carbon deposition 0 s, (e) carbon deposition 1140 s, (f) carbon deposition 2160 s.

2. 析出層のマクロおよびミクロ構造 (SEM および EPMA による観察)

Fig.4(a)は炭素層表面の SEM 像である。表面は一枚のシートが波を打っているように見え、2次元的に成長したことを示している。この表面層は非常に脆く、ピンセットなどで簡単に剥がれ落ち、その下には、(b)に示すように細毛状組織が見られる。析出層の厚みの増大は、主としてこの内部の炭素が増加することによってもたらされたものである。このように、析出炭素層の表面と内部では炭素の形状に違いが見られ、成長機構が異なるように思われた。

Fig.5は、純鉄板上に析出した炭素層断面の EPMA による観察結果である。(a)は析出炭素層を含む試料断面の組成像、(b)、(c)はそれぞれ Fe と C の特性 X 線像である。鉄基板上にポーラスな炭素層が析出しているのがわかる。炭素層全体には鉄が含まれ、ところどころにその濃化層(同図(b))が見られるが、成因などは不明である。

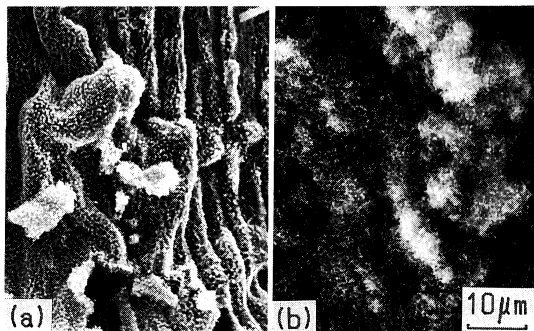


Fig.4 Scanning electron micrographs of carbon layer deposited on the pure iron.
(a) surface, (b) inner.

3. SEM 観察による析出炭素の特徴

Fig.6は析出炭素の SEM による観察結果である。(a)～(c)は表面、(d)～(f)は層内部の炭素である。表面層の炭

素はすべて角張った粒状をしている。析出量の最も多かった 873～923 K のとき、その粒径も最大となっている。これより温度が低くても高くても(同図(a)と(c)に対応)、析出炭素量は極端に少なくなるので、表面と内部の区別がつけ難く、見るところすべてこの粒子状の炭素であった。Fig.3で、表面の凹凸が増してくるようすが観察された。この原因としての、表面炭素層の2次元的な成長は、個々の粒子が粗大化することによって進行するものと思われた。

(d)～(f)は層内部に析出した炭素で、繊維状をしている。前述の析出炭素層の厚みの増加は、この繊維状炭素の一方方向的な成長によるものと思われる。繊維状炭素の径は 0.5～0.2 μm と細い。ほとんどの繊維が腹部または頭部に、粒状物質を有しているのが特徴であり、そしてこれを起点に繊維が成長しているように見える。概して、炭素繊維は H₂ が存在するとき(同図(f))、スムーズな長い繊維となり、CO のみの場合(同図(d), (e))、その形は折れ曲がったり枝別れしたりする。このような繊維状炭素は純鉄板を触媒したときに特有のものではなく、Fig.8に見られるように、カルボニル鉄や、還元した鉄鉱石上、あるいは反応管内壁に析出した炭素もまた繊維状であった。このように、析出炭素は繊維状であるのが一般的と思われ、粒状の炭素はむしろ鉄板表面に特有のものであると思われた。そこで、粒状炭素の成因、構造等について別途調査することとし、今回は繊維状炭素に着目して解析した。

4. 繊維状炭素の TEM 観察

Fig.7は純鉄板上に析出した繊維状炭素の TEM による観察結果である。繊維には例外なく、他の部分より電子線を透過しにくい粒子が付随しており、これが成長の起点であるように見える(以下、粒子以外の部分を繊維と呼ぶ)。同図(b)の写真では、一つの粒子から2本の繊維が延びている。概してこのような繊維状炭素は螺旋状にねじれているが、中には同図(c)のように、非常にまっすぐに、一つの粒子を中心に2方向に伸びているものも見られた。

この繊維および粒子の構成元素を調べるために、EDX

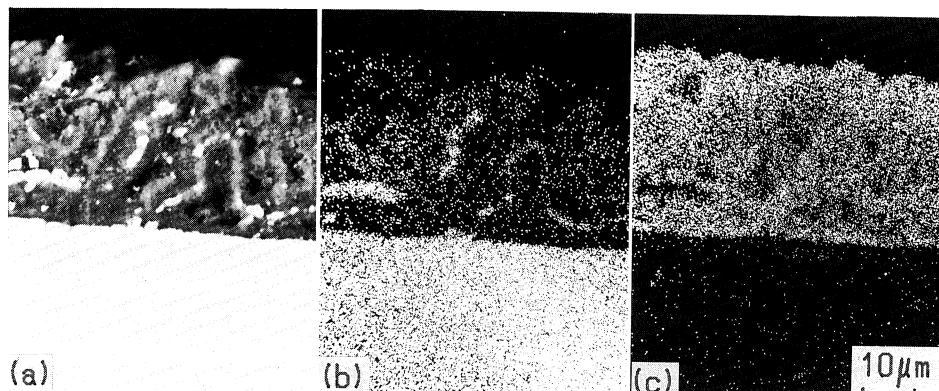


Fig.5 Result of EPMA analysis of carbon layer deposited on the pure iron (923 K, type B').
(a) back scatterd electron image, (b) characteristic X-ray image of FeK_α, (c) characteristic X-ray image of carbon K_α.

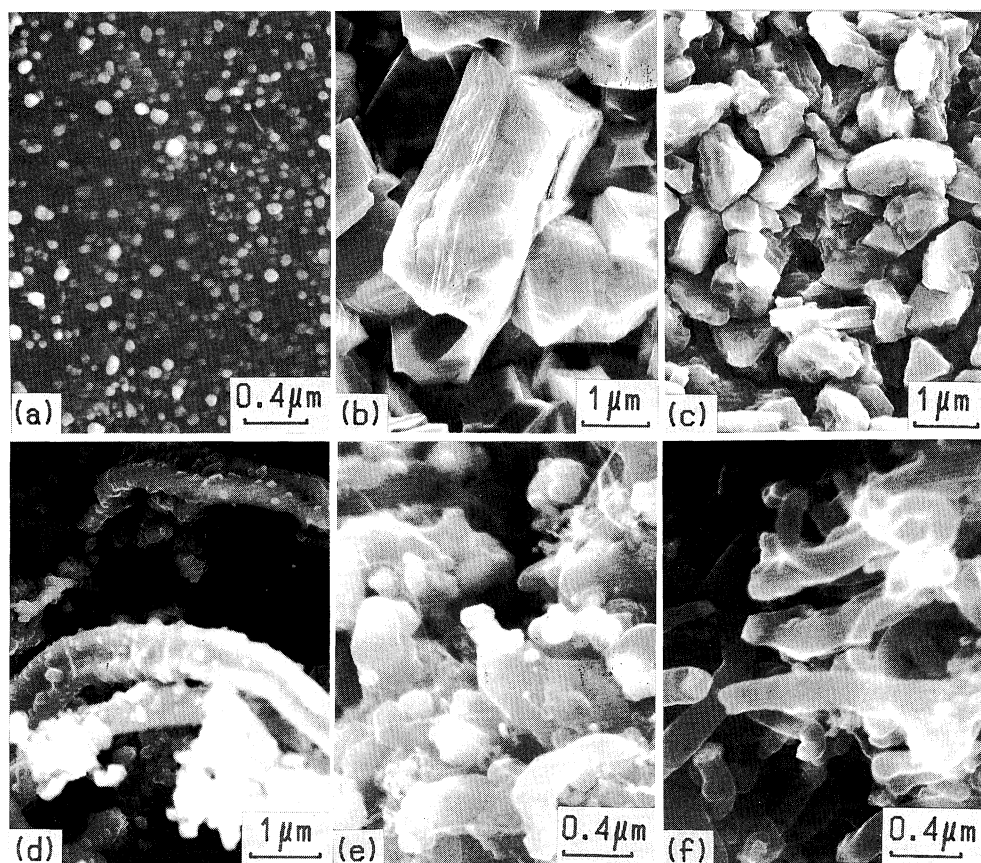
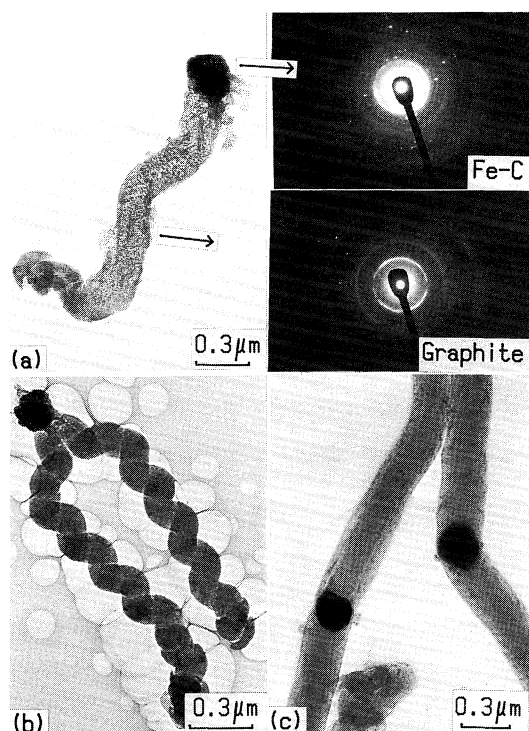


Fig.6 Scanning electron micrographs of carbon deposited on the pure iron.
(a) surface (723 K, type A), (b) surface (923 K, type B), (c) surface (1023 K, type A'), (d) inner (923 K, type A), (e) inner (923 K, type B), (f) inner (823 K, type B').



分析を行なったところ⁽²¹⁾, 粒子部分からは C と Fe, 繊維からは C 以外に何も検出されなかった。

Fig.7(a)の試料の粒子と繊維部分について, それぞれ制限視野回折(SAD)を行なったものが右側 2 枚の写真である。繊維からはリング状の SAD パターンが得られ, これからグラファイトの多結晶体であることが分かった。また, 粒子部分の SAD パターンにはリングとスポットが混じっており, リングの面間隔は繊維と同じであった。使用した電子顕微鏡の制限視野領域が $0.5 \mu\text{m}$ と比較的大きく粒子だけに限定できないうえに, 繊維からの回り込みも存在する。さらに, Fig.7(c)でも見られるように粒子表面が繊維と同じ結晶で覆われていることも考えられるので, 粒子部分に繊維と同じグラファイトが存在するかどうか明確でない。粒子のスポットから, 面間隔は Fe-C (ASTM 3-400, Orthohexagonal)⁽⁷⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾ に一致した。これまで, CO からの炭素析出反応の触媒に関して, 様々な説⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾ が

Fig.7 Transmission electron micrographs and selected area diffraction patterns of carbon fiber and particle (923 K, type B').

あるが、ここで見いだされた粒子はそのどれにも該当しない。Oberlin らは、酸化鉄を種としてベンゼンから繊維状炭素を生成させ、その際、析出炭素繊維に本実験と同様な粒子が付随することを見いだした⁽²³⁾。そしてその物質の SAD パターンに関する記述の中で、本実験と同じ Fe-C について言及しているが、詳細は明らかにされていない。純鉄板上への析出炭素は少なく、X 線回折や熱処理による構造変化の調査といった確認実験には不十分である。そこで、カルボニル鉄を用いて炭素析出させ、多量の炭素を作り以下の実験に用いた。カルボニル鉄は直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の球形粒子 (Fig.8(a)) である。これに、883 K で CO-5 vol% H_2 の混合ガスを流すと Fig.8(b) のような繊維状炭素が得られる。この中の粒子の SAD パターンは純鉄上の析出炭素のものと一致した。一方、この試料の粉末 X 線回折からは Fe_3C とグラファイトの回折線しか見つからなかった。含まれている Fe-C が微量であるため検出されなかったものと考えられ、粉末 X 線回折だけの測定⁽²¹⁾では誤った結果を導く可能性のあることを示唆している。また、この炭素繊維を、773 K, He 気流中で焼鈍すると Fig.9 (a), (b) のように変化し、SAD においても Fe-C は見られなくなり、グラファイトと Fe_3C のパターンが得られるだけであった。すなわち、炭素析出の触媒とみられる Fe-C は焼鈍によってグラファイトと Fe_3C に分解したと考えられる。このことはまた、実験終了後の降温中にも、Fe-C は Fe_3C とグラファイトに分解する可能性があることを意味し、反応機構調査に当たっては注意すべきことを示している。

5. 触媒粒子の結晶構造解析と炭素析出機構の考察

(1) 触媒粒子の変態過程

これまでの観察には 200 kV TEM を用いてきたが、制限視野領域が大きいので、規則的な SAD パターンは得られなかった (Fig.7)。ベンゼンの分解による炭素繊維中の粒子について、Oberlin らは電子線を透過しない⁽²³⁾とし

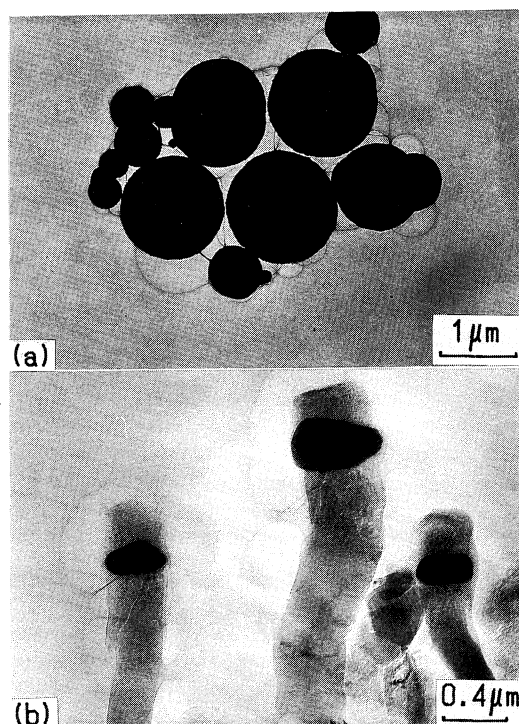


Fig.8 Transmission electron micrographs. (a) carbonyl iron before experiment, and (b) carbon fiber deposited on carbonyl iron with CO+5 vol% H_2 mixture at 883 K.

ているが、本研究の粒子も電子線を透過しにくく、200 kV TEM では内部構造を観察するにはいたらなかった。そこで、Microdiffraction が可能で、電子線の透過能も大きい 650 kV TEM による観察を行なった。ここでの問題は、強力な電子線照射によって粒子がより安定な Fe_3C に変化するこである。Fig.10(a)は観察開始直後に得た、粒子 Fe-C(115)面からの暗視野像で、粒子のほぼ全体が Fe-C

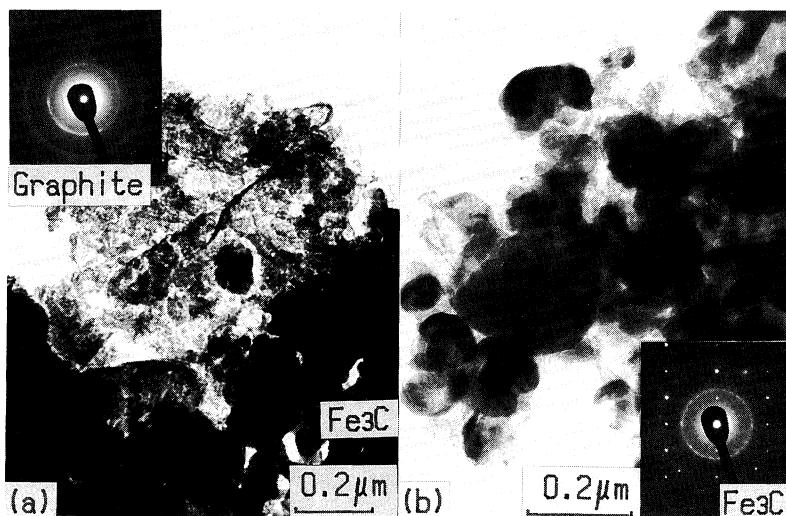


Fig.9 Transmission electron micrographs of carbon deposited on carbonyl iron after heat treatment (He atmosphere, 773 K, 1.8×10^4 s).

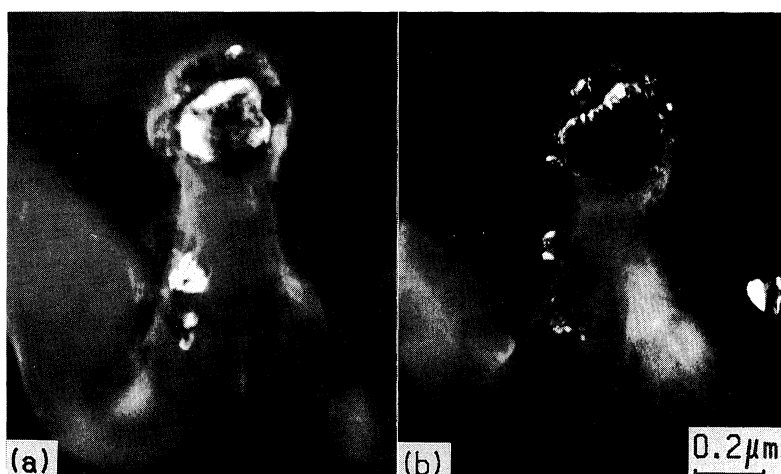


Fig.10 Dark field images of carbon fiber (650 kV TEM, 923 K, type B').
(a) Fe-C (115), (b) Fe₃C (202).

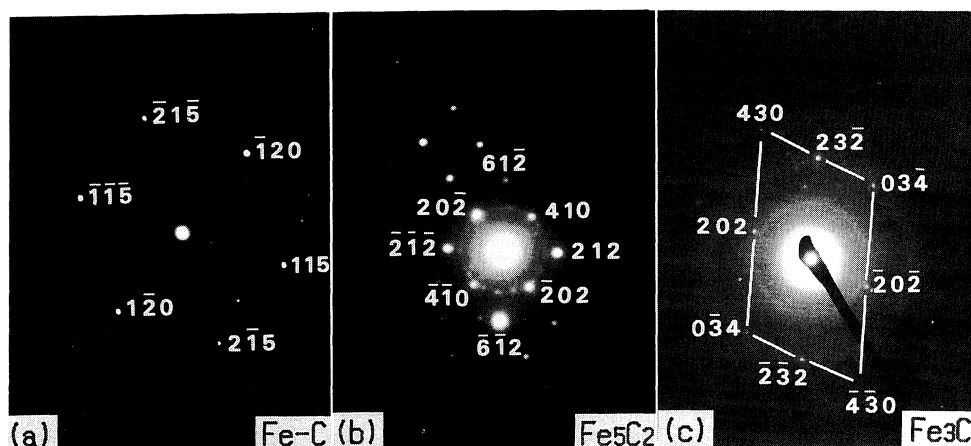


Fig.11 Selected area diffraction patterns of particle transformed from Fe-C to Fe₃C (650 kV TEM, 923 K, type B', cf. Fig.10).
Observation time: (a) 1 ks, (b) 10 ks, (c) 22 ks.

となっている。一方、Fig.10(b)は22 ks後のFe₃C(202)面からの暗視野像で、粒子周辺部がFe₃Cに変化したことを示している。

Fig.11は、650 kV TEM観察中に得られたSADパターンで、Fig.10に示される繊維状炭素中の粒子からのものである。Fig.11(a)のように、10 ksの電子線照射後にはFe₅C₂のパターンも観測され、粒子の変態がFe-C→Fe₅C₂→Fe₃Cと、準安定炭化物をへて進行することを示している。なお、これらのパターンは同一結晶の変態過程を追跡したものではなく、変態にともなう結晶学的な配向関係は決定できなかった。また、これらのSADパターンに対応する結晶の暗視野像も確認できなかった。①粒子は数個の結晶からなっており(Fig.10)、どの結晶の回折パターンか特定しにくい、②Fe-C、Fe₅C₂、Fe₃Cは立方晶系と比べ複雑であるため、計算に時間がかかり、観察中に

SADパターンの同定が困難である、などがその理由である。これら3種の結晶の単位格子は、Table 2に示すように、どれか一边を2倍することでほぼ重なるような構造になっているため、SADパターンによっては区別しにくいことも多い。

触媒粒子と見られる‘Fe-C’は、Konobejewski⁽²²⁾によればグラファイトのFe(あるいはFe₃C)固溶体である。本研究では、彼らの提案しているFeの配位構造(Fig.15)を確認し、またその組成を明らかにするまでには至らなかった。しかしながら変化にともない、炭化物のパターンが出現する一方、グラファイトのリング(Fig.11(b), (c))が観察されるようになることから、粒子の変態はFe-Cグラファイト中のFeが濃化して、安定なFe₃Cと通常型のグラファイトを形成する過程であるように思われ、Konobejewskiの提案した構造を間接的ながら支持している。

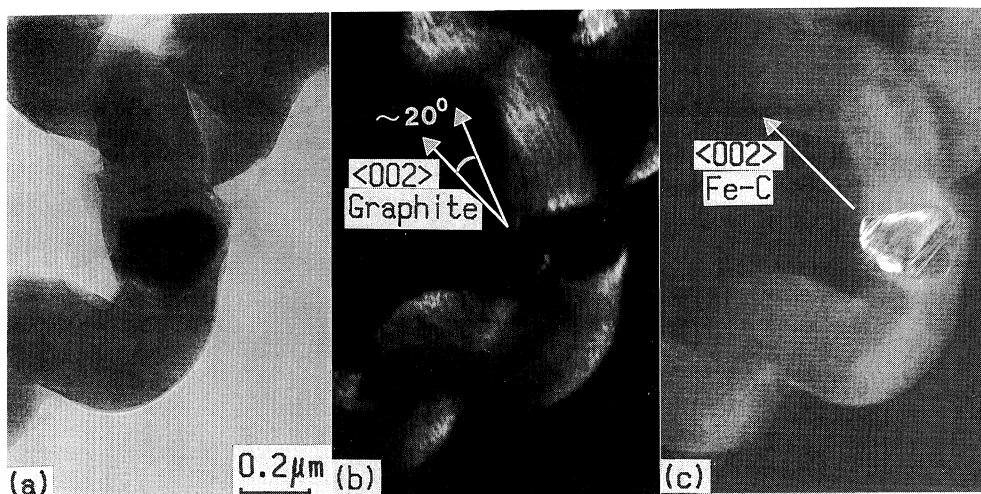


Fig.12 Transmission electron micrographs of carbon fiber (650 kV TEM, 923 K, type B')
(a) bright field image, (b) dark field image of graphite (002), (c) dark field image of particle.

Table 2 Unit cell of graphite, Fe-C, Fe_5C_2 and Fe_3C . (nm)

	Graphite	Fe-C	Fe_5C_2	Fe_3C
	Hexagonal	Ortho-hexagonal	Monoclinic	Ortho-rhombic
a	0.2463	0.429	1.1563	0.4523
b	0.2463	0.248	0.4573	0.50883
c	0.6714	0.672	0.5058	0.67426
α	90°	90°	90°	90°
β	90°	90°	97.7°	90°
γ	120°	90°	90°	90°

(2) 粒子と繊維の結晶学的な関係と炭素繊維の成長モデル

Fig.12(a)は炭素繊維と粒子の境界部の明視野像である。同図(b)は粒子に隣接した繊維のグラファイト(002)面からの暗視野像である。なお、このときの回折パターンと対物絞りの関係を Fig.13(a)に示した。繊維は微細構造を有しており、さらに細い繊維からできているように見える。このとき、グラファイトの<002>方向は繊維の成長方向に対して約 20° 傾いている。一方、Fig.13(b)は Fe-C の SAD パターンが網目状になるように、試料を 25° 傾けてとった、 $[\bar{3}6\bar{2}]$ 晶帯軸での回折パターンである。Fig.12(c)は、そのとき Fe-C (013) 面から得られた暗視野像である。(002) 面は $[\bar{3}6\bar{2}]$ 晶帯軸に属さないため、ステレオ投影によって Fe-C 粒子の<002>方向を決定した。図示したように、Fe-C の<002>方向はグラファイトの<002>方向と一致している。なお、観察したすべての炭素繊維に対して、(002)を含む晶帯軸では Fe-C の SAD パターンは得られなかった。

これらの実験事実をまとめて繊維状炭素の成長過程を考察してみる。Fig.14 は Konobejewski⁽²²⁾ による、Fe-C

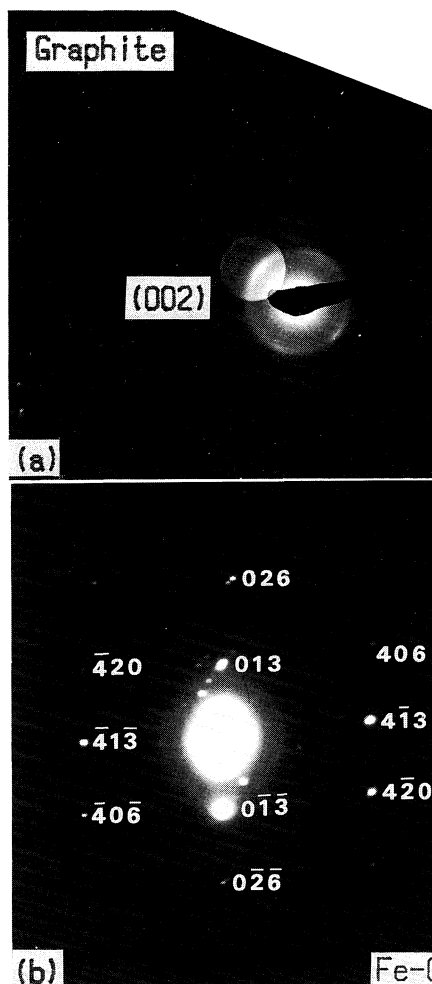


Fig.13 Selected area diffraction patterns.
(a) fiber near particle (cf. Fig.12(b)).
(b) particle (cf. Fig.12(c)).

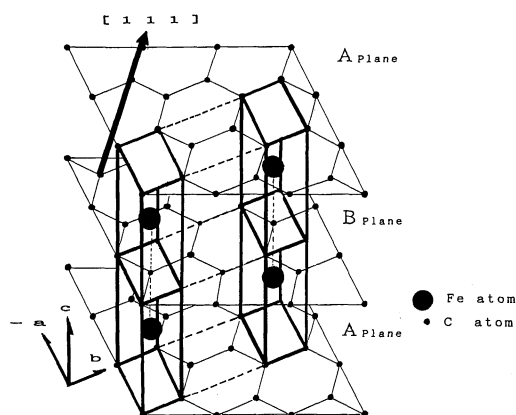


Fig.14 Relationship of unit cells between graphite and Fe-C.

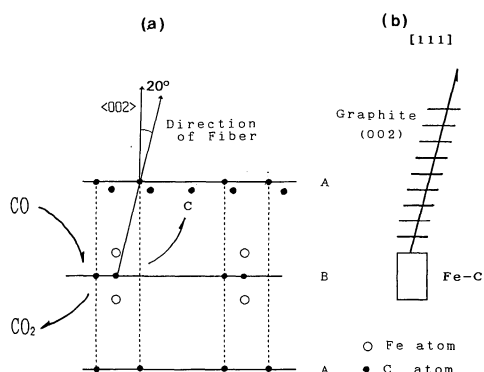


Fig.15 Model of formation of carbon fiber.
(a) Explanation of observed angle (20°) between direction of growth of fiber and graphite $\langle 002 \rangle$.
(b) Relationship between particle and fiber.

とグラファイトの格子関係を示している。Fe-C(002)面のABAB…の積み重なりに対して、Fe-Cの単位格子が太枠のように取られる。これを側面から投影して簡略化した図が、Fig.15(a)である。Konobejewskiによると、Fe原子はFe-CのB面の一つの炭素原子をはさんで上下に配位し、 Fe_2C を形成している。気相中のCOガスから炭素繊維になるまでを考えると、①COガスがFe-C中の鉄と化合物(例えば鉄カルボニル($\text{Fe}(\text{CO})_5$)など)を形成するか、あるいは雰囲気を形成して吸着する。②このCOが炭素と CO_2 に分解し、遊離炭素原子はFe-CのA, B($\langle 002 \rangle$)面間にたまる。③蓄積した炭素原子がネットワークを構成するようになると、それ自体がFe-Cの新しいA面となり、既存のFe-C A面は平行関係を保ったまま押上げられてグラファイトのB面となる。このときのA面→B面への炭素原子の移動(すなわち成長方向)は、 $[111]$ 方向であり、Fe-Cあるいはグラファイトの $[002]$ 方向となす

† Intercalation compoundとして知られているように、グラファイトの(002)面の間には、Intercalantとして種々の原子や分子が入り込むことが知られている⁽²⁴⁾。

角は 20° となる。これらを模式化して示したのがFig.15(b)である。これらは、Fig.12の粒子と繊維の配向関係および成長方向と一致する。このようにしてできた細いグラファイト繊維(約20 nm)が、束となって1本の繊維状炭素(0.5~0.2 μm)を構成するものと思われる。なお、成長方向 $[111]$ は(002)面法線に対して $[a/2, b/2, 0]$ の回転をとっており、これが炭素繊維のねじれやすい性質の原因になっているものと推測される。

IV. 結 言

純鉄板を触媒として、COガスから炭素を析出させ、その形態を観察した。その結果以下のことがわかった。

- (1) 析出炭素層の表面と内部では炭素の形が異なり、表面は粒状、内部は繊維状である。析出炭素の大部分は、繊維状である。
- (2) 繊維状炭素には Feを高濃度に固溶したグラファイト(Fe-C)粒子が付随しており、繊維はこれを起点に成長しているように見える。
- (3) 析出炭素粉末を熱処理すると、Fe-Cは最終的にセメントタイトとグラファイトに分解する。
- (4) 電子線照射下でのFe-Cの変態過程は、 $\text{Fe}_5\text{C}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ であると考えられる。
- (5) Fe-Cの $\langle 002 \rangle$ 方向とそれから成長するグラファイト繊維の $\langle 002 \rangle$ 方向は一致する。
- (6) 繊維は細いグラファイトの束からできており、その成長方向は $\langle 111 \rangle$ である。

研究を進めるにあたり、北海道大学工学部金属化学研究施設 高橋平七郎教授ならびに大貫惣明助教授に有益な討論と助言を頂いた。また、諸種の電子顕微鏡を使用するにあたり、同大学工学部超高压電子顕微鏡室 佐藤義一、望月 進両技官にお世話になった。記して感謝致します。

文 献

- (1) 石井邦宜, 葛西直樹, 柏谷悦章, 近藤真一: 鉄と鋼, 73(1987), 1519.
- (2) 遠藤守信: 化学工学, 50(1986), 188.
- (3) 小山恒夫, 遠藤守信: 応用物理, 42(1973), 690.
- (4) T.Baird, J.R.Fryer and B.Grant: Carbon, 12(1974), 591.
- (5) M.Audier, M.Coulon and A.Oberlin: Carbon, 18(1980), 73.
- (6) M.Audier, A.Oberlin and M.Coulon: J. Crystal Growth, 55(1981), 549.
- (7) 石井邦宜, 柏谷悦章, 近藤真一: 日本金属学会誌, 50(1986), 767.
- (8) 相馬胤和, 天辰正義: 学振 54 委 - 1435(1977).
- (9) 鶴野達二, 平尾次郎: 学振 54 委 - 1462(1979).
- (10) 谷口正彦, 鞭 巖: 鉄と鋼, 56(1970), 162.
- (11) B.Chatterjee and P.P.Das: Nature, 173(1954), 1046.

- (12) T.F.Berry, R.N.Ames and R.B.Snow : J. Amer. Ceram. Soc., 39(1956), 308.
- (13) W.R.Davis, R.J.Slawson and G.R.Rigby : Trans. Brit. Ceram. Soc., 56(1957), 67.
- (14) J.Taylor : J. Iron Steel Inst. (London), 184 (1956), 1.
- (15) K.H.Jack : Proc. Roy. Soc., A195(1948), 56.
- (16) M.J.Duggin and L.J.E.Hofer : Nature, 212 (1966), 248.
- (17) K.H.Jack and S.Wild : Nature, 212(1966), 248.
- (18) L.V.Radushkevich and V.M.Luk'yancvich : Zhur. Fiz. Khim., 26(1952), 88.
- (19) L.J.E.Hofer, E.Sterling and J.T.McCartney : J. Phys. Chem., 59(1955), 1153.
- (20) P.L.Walker, Jr., J.F.Rakszawski and G.R.Imperial : J. Phys. Chem., 63(1959), 133.
- (21) 近藤真一, 石井邦宜, 柏谷悦章, 中田朋之 : 学振 54 委 - 1764(1986).
- (22) S.Konobejewski : Z.Krist., 72(1930), 381.
- (23) A.Oberlin, M.Endo and T.Koyama : J.Crystal Growth, 32(1976), 335.
- (24) 稲垣道夫 : 炭素材料工学, 日刊工業新聞社, (1985), p.185.