



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	一酸化炭素から純鉄上に析出した炭素の形態
Author(s)	石井, 邦宜; 柏谷, 悦章; 近藤, 真一
Citation	日本金属学会誌, 50(8), 767-768 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.50.8_767
Issue Date	1986-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75713
Type	journal article
File Information	J. Jap. Inst. Metals 50(8) 767.pdf



一酸化炭素から純鉄上に析出した炭素の形態

石井 邦宜* 柏谷 悦章* 近藤 真一*

Morphology of Carbon Deposited on Pure Iron from Carbon Monoxide

Kuniyoshi Ishii*, Yoshiaki Kashiwaya* and Shin-ichi Kondo*

Keywords : carbon deposition, carbon fiber, iron carbide, carbon monoxide, deposition morphology

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、純鉄上へのCOからの炭素析出について、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。そして、純鉄薄板上に析出した炭素の透過電顕観察から、炭素析出には、従来報告されていない鉄を固溶した炭素(Fe-C)が関係していることが判明したので報告する。

反応炉は石英製で、一端に石英製のオプティカルフラットを取り付け、実験中の様子を光学(実体)顕微鏡で観察できるようにした。薄板状純鉄試料の化学組成をTable 1に示す。電解鉄を真空溶解・脱酸して得た純鉄棒を圧延し、厚さ0.4 mmの薄板とした。これから4 mm×5 mmの矩形試料を切り出し、エメリー紙 #1500 まで研磨したのち、電解研磨と脱脂処理を行い、実験に供した。また、比較実験として、微粒で反応性に富む試薬カルボニル鉄粉(Fe>98.0%, C<0.8%, O<0.3%, N<0.9%)を用いた。

試料は、Ar(純度 99.9995% 以上)中で目的の温度(本実験では 673~973 K)まで昇温する。ついで、CO ガスに切り替え反応開始とする。使用したCOガスの純度は99.9%以上(O₂<100 ppm, H₂<100 ppm, CO₂<100 ppm, H₂O<15 ppm), 流量は3.3×10⁻⁴ m³/sで、試料部分の空塔速度は6.8×10⁻³ m/s(STP)である。鉄試料には昇温中に酸化皮

膜が生成しており、CO だけでは炭素析出の開始が遅れ、また析出速度も小さい。これを改善するため、昇温後H₂を流して表面の酸化膜を還元除去したのちCOガスを導入するか、またはH₂を20%程度添加したCOを直接導入して反応させた。

実験後の試料は、重量測定後、適宜、走査電顕(SEM)観察、透過電顕(TEM 加速電圧: 200 kV と 650 kV)観察(電子線回折, EDX 分析を含む)、炭素粉末のX線回折, EPMA 分析などに供した。透過電顕用には、炭素粉末をコロジオン膜上に分散させ銅のシートメッシュですくい上げて試料とした。

析出炭素は鉄板上にはほぼ苔状に生成する。反応中は表層部に変化は見られず、析出炭素は内部から盛り上がるように増加する。したがって、炭素析出は、鉄と析出炭素相界面から析出炭素相の内部が主たる反応場所になっているものと推測された。

析出炭素をSEM観察すると、表層部を除いて内部のほとんどが繊維状であった。Fig.1はその繊維状炭素を200 kVのTEMで撮影した写真である。すべての繊維は頭部あるいは中間部分に不透明な粒子を持っており、それを起点として成長しているように見える。繊維は、Fig.1(b)の写真にみられるように螺旋状に捻れて成長しているものと、Fig.1(c)のようにまっすぐに伸びているものがある。ベンゼンなどの炭化水素の熱分解による炭素繊維は⁽¹⁾、ほとんどが中空のチューブになっているが、本実験で見られる繊維はそれとは異なり、中空のものはほとんど観察されなかった。

Table 1 Chemical analysis of iron catalyst employed (mass%).

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

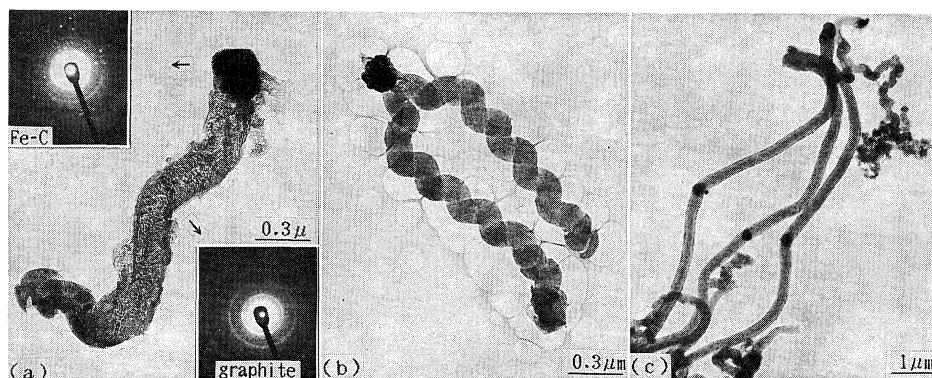


Fig.1 Transmission electron micrographs and diffraction patterns of carbon fibers deposited on the pure iron foil with CO+H₂ mixture at 923 K.

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

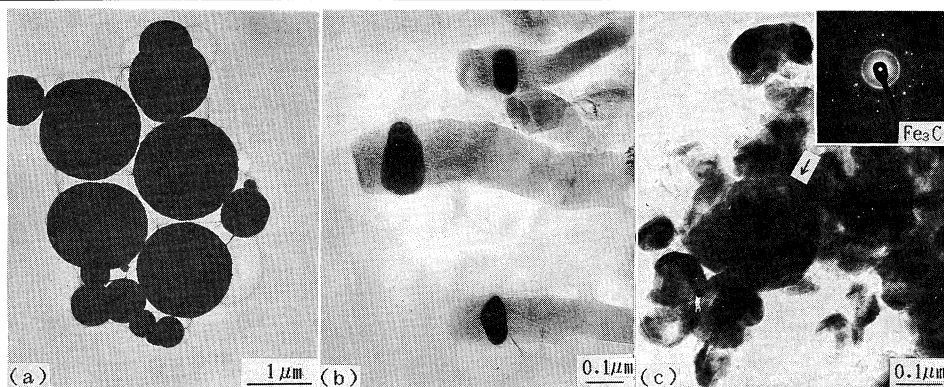


Fig.2 Transmission electron micrographs. (a) Carbonyl iron before experiment. (b) Carbon fiber deposited on carbonyl iron with $\text{CO} + \text{H}_2$ mixture at 883 K. (c) Carbon after heat treatment (He atmosphere, 773 K, 1.8×10^4 s).

Table 2 Interplanar spacings(nm) of carbon fiber measured by electron diffraction.

ASTM(nm)			Observed(nm)	
$\text{Fe}_3\text{C}^{*1)}$	$\text{Fe-C}^{*2)}$	Graphite ^{*3)}	particle	fiber
			heat treatment	
			before after	
	0.340	0.336	0.337	0.337
	0.285		0.287	
	0.264			
0.254	0.250		0.247	
0.238				0.238
0.226				0.219
0.220	0.216	0.213	0.216	0.211
0.210	0.206		0.206	0.206
0.206		0.203		0.201
0.202				0.197
0.201				
0.197	0.193		0.193	
0.187				0.186
0.185	0.182	0.1800	0.186	0.184
				0.181
0.176	0.170		0.170	0.172
0.168	0.165	0.1678	0.169	0.168
			0.164	

*1) ASTM 6-688(Orthorhombic)

*2) ASTM 3-400(Orthohexagonal)⁽⁴⁾

*3) ASTM 23-64(Hexagonal)

Fig.1 (a)の繊維について、先端の粒子部と繊維中央部の電子線回折パターンを同図中に示した。また、それらの面間隔を文献値と比較して **Table 2** に示す。繊維は、六方晶の α -グラファイトの多結晶体であると推定される。先端部の回折パターンは、電子線の径が $0.5 \mu\text{m}$ と繊維径より太いため繊維の一部を含んだものになっている。しかし、リングのデータを除いて、各回折点ごとに暗視野像で粒子からの反射であることを確認して得られたデータの面間隔はすべて、Fe-C (ASTM 3-400, orthohexagonal) に一致した。なお、カメラ定数の補正には、別にコロジオン膜に蒸着した金の回折線を用いた。

気相成長の炭素繊維が先端の粒子を触媒として成長することは、一般によく知られている⁽¹⁾。しかし、触媒粒子については、主として粉末X線回折による測定により、金属

鉄や様々な炭化鉄(Fe_3C , Fe_7C_3 , Fe_{20}C_9 など)とする諸説があり、いまだその組成および構造は明らかでない。触媒粒子を電子線回折した例としてOberlinら⁽²⁾の研究がある。彼らはベンゼンの分解によってできた炭素繊維をTEM観察し、触媒粒子の存在を確認している。そして、先端粒子は電子線を透過しないとした上、暗視野法を応用した合成SADパターンを求めそれが Fe_3C であるとしている。またRustonら⁽³⁾はCOからの析出炭素について、金属鉄表面に生成したカーバイドを抽出レプリカ法によって取り出し電子線回折して Fe_7C_3 であるとしているが、炭素繊維に付着している粒子を直接分析してはいない。

Fig.2にカルボニル鉄上に析出した繊維状炭素のTEM写真を示す。Fig.2(a)は、反応前のカルボニル鉄粒子である。これに、 610°C で $\text{CO} + \text{H}_2$ の混合ガスを流すと、約1時間でFig.2(b)のような繊維が生成し、その粒子も同様にFe-Cであった。こうしてできた炭素粉末をHe中で5時間、773 Kで熱処理した後の試料がFig.2(c)である。粒子は丸みをおびており、電子線回折ではFe-Cは検出されず、 Fe_3C と α -グラファイトに変化していた(Table 2)。なお、粉末X線回折では、熱処理前の試料においてもFe-Cは検出されず、 Fe_3C とグラファイトのみであった。これは、炭素析出の触媒物質同定のためには、X線回折だけでは不十分であることを示している。また析出炭素中に Fe_3C が存在することは、反応中にFe-Cが失活して、安定なセメントタイトとグラファイトに分解することを意味しているのかもしれない。

Konobejewski⁽⁴⁾によれば、Fe-Cは鉄粉と黒鉛粉を2273 Kに加熱して得られる炭素の鉄固溶体で、炭素中で鉄は Fe_2C を形成している。このような物質が比較的低温の析出炭素中に存在することはこれまで報告されていないように思える。Fe-Cの組成と構造を明らかにし、さらに炭素析出に対する触媒作用を確かめ、その機構を解明することが今後の課題である。

文 献

- (1) 遠藤守信：化学工学，**50**(1986)，188.
- (2) A.Oberlin, M.Endo and T.Koyama：J.Crystal Growth，**32**(1976)，335.
- (3) W.R.Ruston, M. Warzee, J. Hennaut and J. Waty：Carbon，**7**(1969)，47.
- (4) S.Konobejewski：Z.Krist., **72**(1930)，381.

(1986年4月30日受理)