日本金屬學會誌

第 18 卷 第 6 號

論 文

Ni 炭化物の電子回折による研究(1)

桶谷繁雄* 長倉繁磨* 土屋宏二**

Shiguéo Oketani, Sigemaro Nagakura et Koji Tsuchiya : Etude de la Réaction de Cémentation du Nickel par la Diffraction électronique. Résumé:

Les auteurs ont étudié les conditions de la formation et la structure cristalline du carbure de nickel (Ni_3C) par la diffraction électronique en cémentant les films minces du nickel comme l'un des auteurs avait fait précédemment. (1) La cémentation à $250\sim 400^\circ$ dans le courant de CO donne naissance le carbure de nickel (Ni_3C) mais il est assez difficile d'obtenir les échantillons homogènes. (2) Les conditions de formation de Ni_3C sont délicates à déterminer bien nettement. (3) Entre 300° et 400° , le Ni_3C se forme facilement après la cémentation de 5h. (4) Au-dessous de 300° , la vitesse de formation est très petite tandis qu'au-dessus de 400° , la vitesse de dissociation est grande et on n'observe que le nickel et le carbone (graphitique) dans ce cas. (5) La maille de Ni_3C est hexagonale dont la dimension est comme suit :

$$a=2.631 \text{ \AA}, c=4.314 \text{ \AA}, c/a=1.640$$

Elle est plus petite que celle de Jacobson & Westgren. Cet écart provient ou bien de la différence du mode de préparation du carbure, ou bien de l'erreur de mesure de ces auteurs. (6) Le nickel n'absorbe pas le carbone à la température ambiante. (7) Les grains de Ni_3C se grossissent facilement à 400° tandis que le grossissement des grains du nickel ne change pas jusqu'à 500° . Autrement dit, la recristallisation du nickel ne se produit pas jusqu'à 500° .

(Received January 19, 1954)

I. 序 言

金屬と炭素との化合物は、實用上重要な物質をその中に含んでいるのみでなく、學術的にもまた興味ある物質であるが、特に遷移金屬と炭素との化合物は注目に値するといえる。一般に遷移金屬の炭化物は構造的にはいわゆる Hägg の規則に従つて分類されており、金屬原子と炭素原子のそれぞれの原子半徑の比の大小如何によつて、單純な間隙構造の結晶となつたり、あるいは複雑な構造の結晶となつたりする。後者には Fe, Co, Ni の炭化物を含んでおり、しかもこれら炭化物が實用上重要な物質であることは勿論であるが、理論的にも興味あるものである。

この中、Fe の炭化物に對しては實に多くの研究が各種の立場から行われており、その性質もかなり明らかになつて來た。Co および Ni の炭化物に對しては研究も少く、不明の點が數多くあるが、これらに對しては金屬學者によるよりも、有機合成における水素添加の觸媒としての立場

からの研究がなされている。

著者の一人は、先に Fe の炭化物の研究に始めて電子回折法を應用し、興味ある結果を得た⁽¹⁾⁽²⁾。すなわち Fe の蒸着薄膜を CO または $\text{CO}+\text{H}_2$ 氣流中で $250\sim 900^\circ$ の溫度範圍にわたつて加熱滲炭せしめ、cementite (Fe_3C)、過炭化物 (Fe_xC_y) あるいは graphite の生成される條件や溫度範圍を求め、さらに Fe_3C の單結晶 Fe に對する方位配列關係を定めた。本論文は同様な方法により、Ni 薄膜に對する CO の作用と、生成された炭化物の構造の研究についてなされたものである。

金屬炭化物の研究に電子回折法 (E. D. 法) を適用する場合に、有利な點と不利な點とを豫め述べておくことは、本論文を理解する上に必要であると思われるので、こゝに簡単に記すことにする。

利點は試料の作成に比較的長時間を必要とせぬ點であ

(1) J.-J. Trillat & S. Okétani, C. R. Acad. Sc., **230** (1950), 2203 & Métaux et Corrosion, **15** (1950), 302.

(2) J.-J. Trillat & S. Okétani, Métaux et Corrosion, **308** (1950), 1.

* 東京工業大學

** 東京醫科齒科大學

る。すなわち一般に炭化物が合成される反応は、特に低温において速度が小さく、たとえば 100 hr 以上を必要とする場合が多いが、E. D. 法によれば試料として厚さ 500 Å 程度の薄膜を用いるが故に、5 hr 位で充分に使用可能な試料が得られる。

不利な点としては、E. D. 法の本質よりして、試料の化学分析が不可能であり、いわば定性的なものになること、表面の微妙な性質のため、時として結果の再現性に充分の注意を拂わねばならぬことである。しかしこれらについては、研究者の長い経験により補うことの出来るものであることを附言しておく。

II. 従 来 の 研 究

Ni-C 状態図は主として Ruff 等⁽³⁾⁽⁴⁾により作られた。彼等によると Ni には炭化物として Ni_3C のみが認められ、それは融体内にのみ存在し、融體から晶出する時に分離して Ni と C になる傾向があるとしている。

Ni の炭化物を Ni と CO とを反応させることにより合成した研究は H. A. Bahr および Th. Bahr⁽⁵⁾(以下 B.-B. と記す)によつてなされた。彼等は Ni の酸化物を 275~285° において H_2 により還元し、次いで 250°, 270°, 285°, 290°, 300° において純 CO 気流中で加熱した。270° 以下の温度で処理した試料は 160~200 hr 後にその重量変化は止み、Ni と CO の反応は終り、この時 6.3 wt % の C が Ni 中に侵入するのを見た。一方 285°C 以上の処理では試料の重量は時間とともに増大し、その反応速度は一定値に近づいた。これらの試料を 180° において純 H_2 気流中で加熱すると、6.3 wt % の C に対応するだけの量の CH_4 および高級炭化水素が生じ、270° 以下の CO 処理の試料では Ni のみが、285° 以上の CO 処理のものは Ni の他に C が残るのを見た。故に前者においては Ni_3C が生成され、この化合炭素が H_2 と反応して炭化水素となり、後者においては Ni_3C 以外の遊離炭素も同時に生成され、これは H_2 と反応をしないと考えた。炭化物 Ni_3C は 380~420° の範囲で安定で、それ以上の温度では Ni と C になる。故に、285° 以上の処理で生じた遊離炭素は Ni_3C が分解して生じたものではなく、CO 処理の際不安定な炭化物 Ni_3C_x が作られ、これが分解して遊離炭素を出すものと考え、この炭化物は Ni_3C_2 であろうと推定した。

Ni_3C の結晶構造は Jacobson および Westgren⁽⁶⁾(以下 J.-W. と記す)により X 線的に研究された。彼等は B.-B. の方法にならい、 NiCO_3 を H_2 で還元して微細な Ni 粉末を作り、これを CO で滲炭した。温度は 270° および 300° とし、それぞれにつき 24 hr および 1 週間

の処理をした。X 線粉末写真によれば 24 hr 処理のものは Ni による回折線に混つて弱い鋭い炭化物の回折線が得られ、1 週間処理の試料では炭化物のみによる回折線を得た。24 hr 処理後における Ni の回折線の位置は、試料の Ni のそれと一致するので、固態における Ni は C を固溶しないとし、炭化物は Ni_3C に對應すると述べた。この Ni_3C は稠密六方晶系に屬して、格子常数は

$$a=2.646 \text{ Å}; c=4.329 \text{ Å}; c/a=1.636$$

であると結論した。そして、若し Ni 原子の位置を (000) および $\left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}\right)$ とする時、C 原子は恐らく $\left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}\right)$ および $\left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}\right)$ の位置を占めるであろうと推定した(Fig. 1)。しかし彼等は Ni_3C がこのような簡単な構造を持つ

● Ni × C
Fig. 1 Maille élémentaire de Ni_3C (d'après Jacobson & Westgren).

ことは Hägg の規則を適用して考えると例外に属するのではないかとしている。

Schmidt および Osswald⁽⁷⁾および Schmidt⁽⁸⁾は B.-B. と同じ方法で Ni の炭化物を作り、これの酸による分解を研究した。なお彼等は B.-B. の假定した Ni_3C_2 の存在を確かめようとして失敗した。また試料を 180~200° で C_2H_2 で

炭化したが、多量の遊離炭素の生ずるのを見、 CH_4 を 250° で作用させると C と H_2 の生ずるのを見るだけであつた。

Hofer⁽⁹⁾は Ni の他に Fe, Co の炭化物が Fischer-Tropsch 合成觸媒の立場から重要であるために、その見地より従来の研究の綜合報告をなし、炭化物生成に三つの異なつた過程のあることを認めると都合がよいとした。すなわち (1) 表面が炭化物および反応生成物で覆われる急速な反応 (2) いわゆる炭化物が全體として生成されるゆるやかな反応 (3) 各金属特有の温度以上で起る、炭化物以外に遊離炭素などの生成される反応などがこれである。

なお、彼は炭化物は歪んだ金属格子に C 原子が侵入した、多少歪んだ間隙構造をとる化合物であつて、C はイオンとしてでなく、本質的に金属間結合力で金属原子と結合していると述べている。

III. 実験装置と方法

1. 試 料

人造岩塩の新しい劈開面上に通常の方法で真空蒸着して作つた平均膜厚 400~500 Å の Ni 膜である Ni は市販

(7) J. Schmidt & E. Osswald, Stschr. anorg. Chem. **216** (1933), 85.

(8) J. Schmidt, Z. Elektrochem., **40** (1934), 170.

(9) L. J. E. Hofer, U. S. Bureau of Mines, R. I. 3770, July (1944).

(3) O. Ruff & W. Martin, Metallurgie, **9** (1912), 143.

(4) O. Ruff & W. Bormann, ZS. anorg. Chem., **88** (1914), 365.

(5) H. A. Bahr & Th. Bahr, Ber. Deut. Chem. Gesell., **61** (1928), 2177.

(6) B. Jacobson & A. Westgren, phys. Chem., **B 20** (1933), 361.

の電解 Ni を薄く壓延したものであり、膜厚は蒸發量より計算により求めた。多結晶膜を作る時は下地岩塩は室温であるが、第 2 報に述べる如き單結晶膜を得る場合には下地を加熱した。薄膜の支持は 150 mesh の Ni 網である。予備實驗より Ni 炭化物の生成は微妙な條件に支配されることを知り、一連の實驗はすべて同時に作った試料を用いた。

2. 滲炭装置

すでに著者の一人が用いたと同様な装置を使用した⁽¹⁰⁾。ポンベよりの CO₂ ガスは 950~1100° に保たれた變換爐を通して CO となし、これを反應管に送る。變換爐は豫め 700~800° に約 2 hr 加熱して揮發性成分を除いた木炭粒を石英管につめたものであり、これから出た CO は CaCl₂, Soda lime および寒劑で冷却した活性炭を通る。反應管の内径は 22 mm である。

3. 炭化物の合成

滲炭の場合は、反應管を豫め所要温度に上昇せしめ、それに銅製ボートに載せた試料を送入して所要時間 (4~6

Table 1 Intensités, Indices et Distances réticulaires de Ni₃C (Carburation dans CO à 350°, 4.5 hr).

No.	Inten. *	Indices et Dist. réti. (Å)			Ni ₃ C (Rayons-X)**	
		Ni (hkl), d.	Ni ₃ C (hkl), d.	Extra-Rings	Int.	d.
1	f.	—	—	4.23 ₇	—	—
2	f.	—	—	3.77 ₁	—	—
3	f.	—	—	2.49 ₁	—	—
4	f.	—	—	2.39 ₃	—	—
5	aF.	—	(10,0)2.279	—	aF.	2.292
6	aF.	—	(00,2)2.158	—	aF.	2.164
7	tf. large	(111)2.030	—	—	—	—
8	—		(10,1)2.020	—	aF.	2.025
9	tf. large	—	—	1.89	—	—
10	F. large	(200)1.759	—	—	—	—
11	F.	—	(10,2)1.567	—	aF.	1.576
12	tf.	—	—	1.474	—	—
13	aF.	—	(11,0)1.314	—	F.	1.323
14	F. large	(220)1.244	—	—	—	—
15	F.	—	(10,3)1.216	—	F.	1.221
16	tf.	—	(20,0)1.135	—	—	1.146
17	aF.	—	(11,2)1.122	—	—	1.128
18	aF.	—	(20,1)1.101	—	—	1.108
19	f.	—	(00,4)1.078	—	—	1.082
20	F. large	(311)1.061	—	—	—	—
21	tf. large	—	(20,2)1.013	—	—	1.013
22	f.	—	(10,4)0.975 ₇	—	—	0.978
23	f.	—	(20,3)0.893 ₀	—	—	0.894
24	f.	—	(12,1)0.843 ₈	—	—	0.850
25	aF.	—	(11,4)0.833 ₂	—	—	0.838

* tf.: très fort, F.: fort, aF.: assez fort, f.: faible, tf.: très faible

** Les distances réticulaires de Ni₃C par les rayons-X sont calculées de la maille de ce carbure, donnée par Jacobson & Westgren et les intensités sont de celles de leur photo de diffraction.

hr) 加熱した。この際 CO の流量は一定 (200 cc/min) に保つた。このガスの流速は、反應管内を一樣に流れるとすれば 50cm/min に相當する。處理後は直ちに試料を加熱部分より引出し、ガスの流れる中で可能な限り急速に冷却

した。試料は常に 2 個以上同時に處理し、結果の確實なことを期した。反應温度の誤差は ±10° 以下である。

4. 電子回折

上述の如くにして得た試料は變色を呈せず、透過用試料として好適であつた。回折カメラは、カメラ長 25 cm の縦型のもので、加速電圧は約 40 kV である。

Fig. 2 Diagramme de Diffraction électronique de Nickel vaporisé sur le plan de clivage du Sel-Gemme. Température du Sel: 20°, Epaisseur du Film: 400 Å.

Fig. 3 Diagramme de Diffraction de Nickel superposé par Ni₃C. Traitement dans le Courant de CO à 350° pendant 4.5 heures.

す。これは面心立方格子である Ni 結晶の無方位配列に對應する Debye-Scherrer 環 (以下 D.-S. 環と記す) よりなる。環巾は廣く、若しこれが size broadening のみに關するものとすれば、約 50~100 Å の直径を持つ結晶粒より成るわけである。Ni の炭化物の回折は認められない。

2. 250, 6 hr の滲炭

Ni の回折像に重なつて鋭い炭化物による回折環がある。Ni による回折環の巾は、幾分鋭くはなるが、それらの結晶粒はこの程度の處理によりそれほど成長はしていないといえる。しかし炭化物は數百乃至 1000 Å 以上の結晶粒より成ると思われる。なお、他に強度弱く巾の廣い extra-ring が入射點近傍に認められた。これの origine は種々検討の結果、今のところ明らかでないので、以後の考察からは除外することとする。

(10) L.-L. Trillat et S. Oktani, loc. cit.

3. 300°, 4.5 hr の滲炭

この場合には Fig. 3 に示す如く, Ni の回折環に重なり、相當の強度で明瞭な炭化物の回折環が現われる。こゝにおいても, Ni による環は巾が廣く, 炭化物のそれは鋭い。

Table 1 に測定した面間隔と各回折環の強度を示す。測定標準としては ZnO を試料につけて同時撮影をした結果は, CO 処理による Ni の格子常数の變化は全く認められなかつた。従つて, 次は Ni の面間隔を標準として炭化物の面間隔を計算した。その結果, 生じている炭化物は Ni_3C であり, 六方晶系に屬しその格子常数は

$$a=2.631 \text{ \AA}; c=4.314 \text{ \AA}; c/a=1.640$$

である事を知つた。この値は X 線による J.-W. の値と比して, a 軸で 0.55%, c 軸で 0.35% 小さい。

4. 350°, 4.5 hr および 400°, 4.5 hr の滲炭

いづれの場合にも回折像は前と同様に Ni と Ni_3C より成るが, Ni_3C の方が幾分量としては多いように見える。なお 400° の処理のものでは Ni_3C は斑點狀の反射を與え, 異状に粗大化しているにもかかわらず, Ni のそれは依然として巾が廣い。

5. 450°, 4hr の滲炭

3 個の試料中, 1 個には Ni は残存せず完全に Ni_3C と extra-ring のみであり, 他の 2 個は逆に, Ni が主で Ni_3C は少量しか存在していない。

Fig. 4 Diagramme de Diffraction de Nickel superposé par le carbone (graphitique). Traitement dans le Courant de CO à 500° pendant 4 heures.

carbon) による回折環のみである (Fig. 4).

graphite による回折環は未だ出現していない。

6. 500°, 4 hr の滲炭

この場合は Ni_3C は存在せず, Ni および graphite (または graphitic

400° 以上では分解速度の方が大である。500° では Ni_3C は存在せず, Ni と C のみしか生じない。

(5) 生じた Ni_3C は稠密六方格子で, その格子常数は X 線的に得られたものよりも小さい。

(6) 母體の Ni は CO 処理後も認められるほどの格子の變化をしてはいない。

(7) 生成された Ni_3C は結晶粒子がかなり大きく (數百 Å 以上) なり得る式を示し, 一方 Ni は著者等の實驗温度では結晶の生長を起さない。

B.-B. や J.-W. の實驗においては, Ni と CO より Ni_3C が生成される反應が完結するには, 300° 以下では 160~200 hr を要し, 24 hr 程度では僅かの Ni_3C しか出來ない。しかし, 著者等の場合, 5 hr 程度の處理で充分認め得る程度の Ni_3C を作ることが出來た。これは明らかに, 電子回折に關與することの大な, 縁部, 表面部に Ni_3C が最初に生成することを示している。しかし, 數時間の處理で完全に Ni_3C のみの薄膜を作り難いのは, 結晶内部への C の擴散が困難なためであらうと考えられる。

Ni_3C が 300~400° で最もよく作られるのは, これ以下では反應速度が小であり, これ以上では分解速度が大となるためであらう。380~420° で Ni_3C が熱分解を始めることは B.-B. も認めている所である。しかしこの温度範圍で B.-B. は遊離 C が生成されるとしているが, 著者等の場合はそれを認めなかつた。

CO 處理をした回折像より, Ni の格子常数は處理しない場合の値と比してほとんど差異を認められない (著者等の測定精度は約 0.1% である)。これは, J.-W. の述べた如く, 常溫から 500° までは Ni は C をほとんど固溶しないことを示すものと考えられる。それならば Ni 格子は C の侵入による歪を受けることはないから, 回折像において Ni の回折環の巾は, strain broadening によるものでなく, 結晶粒の大きさによる size broadening によるものである。故に著者等の結晶粒子の大きさの推定は正しくかつ本實驗の程度の加熱によつて, Ni 結晶は再結晶を起さないといえる。

一方生成された Ni_3C の回折環は非常に鋭いから, これは充分に大きい結晶である。それで Ni 格子内に深く C が侵入して Ni_3C を形成するのではなく, むしろ表面とか結晶粒界にこの炭化物が形成され, これが徐々に Ni 結晶を食つて生成すると考えられる。B.-B. の如く, 微細な粉末を用いた實驗と, 著者等の如くたとえ薄くとも連続した膜を用いた實驗との差が, 彼等の結果と著者等のそれとの僅かな差を與えたものであらう。

Ni_3C の格子常数の差については, Fe_3C の場合には X 線的な測定結果と全く同様な結果が得られているので, 奇妙なことであるといえる。試料作製の方法によつて, かくの如き差が生ずるのであるか, あるいは J.-W. の測定に誤まりがあつたかのいずれかであらう。検討を要する事實であるが, それは後報に譲ることにしたい。

本報告は中山正善氏の援助によりなされた研究をまとめたものであり, 同氏に厚い謝意を表する。

V. 結果の要旨とその考察

前述した實驗を取纏めると次の如くなる。

(1) 250~450° において數時間 Ni 薄膜を CO 氣流中で加熱すると, Ni_3C が生成される。しかしこの程度の時間で Ni_3C のみの薄膜を作成することは困難である。

(2) Ni_3C の生成はかなり微妙な條件に支配されるようで, 結果の再現性も完全とはいえない。

(3) しかし, 數時間程度の處理においては, 300~400° の間で Ni_3C の生成効率は最も良い*。

(4) 300° 以下では Ni_3C の生成速度は可成り小であり,

* この Ni_3C をデシケター中に 4 ヶ月放置したが, 變化は認められず, 室溫で極めて安定なことを示している。