773~1273 K に加熱した鉄表面における CO-H₂ 系ガスの 熱分解反応による炭素析出*

安 藤 繁** 黒 瀬 憲 雄***
下 尾 聡 夫** 木 村 弘**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 9 (1985), pp. 737-745

Carbon Deposition by Pyrolysis Reactions of CO-H₂ Mixtures on
Iron at 773 to 1273 K

Shigeru Ando**, Norio Kurose***, Toshio Shimoo** and Hiroshi Kimura**

The carbon depositing behavior on iron in CO-H₂ mixtures at 773 to 1273 K has been studied by means of metallography and thermogravimetry. Two types of carbon, laminar carbon and filamentous carbon, are observed to deposit on iron. The deposition of laminar carbon is predominant early in the reactions at all temperatures. The outward growth reaction of laminar carbon and the depositing behavior of filamentous carbon change definitely near A₁ transformation temperature. These may be caused by the facts that CO gas is thermodynamically more unstable and easier to decompose with decreasing temperature, and that laminar carbon changes from turbostratic carbon towards graphitic carbon with increasing temperature and particularly at temperatures above A₁ point it becomes a dense and filmy carbon which has almost the same crystallinity as natural graphite. Mechanisms are suggested for the deposition of these two types of carbon at temperatures below and above A₁ point.

(Received March 27, 1985)

Keywords : carbon deposition on iron, CO-H₂ mixtures, laminar carbon, filamentous carbon, turbostratic carbon, graphitic carbon

I. 緒 言

鉄表面における CO ガスの熱分解反応による炭素析出の研究としては、たとえば、炭素析出反応に対する金属触媒の研究⁽¹⁾⁽²⁾や鉄鉱石の CO 還元に伴う炭素析出の研究⁽³⁾⁽⁴⁾、焼なまし雰囲気における冷延鋼板表面の炭素汚染の研究⁽⁵⁾などがあり、種々の反応条件における炭素の析出挙動および析出機構について従来より多くの報告がなされている。しかし、炭素の析出挙動は反応条件により複雑に変化するため、その析出機構について未だ統一的理解が得られていないのが現状である。

著者らは前報⁽⁶⁾で、ガス浸炭における炭素析出の基礎的研究として、873 K, CO-H₂ 系ガス雰囲気における鉄表面上の炭素の析出挙動および析出機構について検討した。その結果、鉄表面には厚さ数 10~100 μm 程度の膜状炭素とその表面に 1 次元的によく成長した繊維状炭素の 2 種類の炭素が析出することおよびこの条件下では、繊維状炭素の析出量は極めて少なく膜状炭素の析出が支配的であることが

判明した。さらに、このような炭素の析出挙動から膜状炭素の析出は基板-炭素界面で生じ、界面反応が律速であると推定した。

前報では、873 K の温度だけについて検討したが、炭素の析出挙動は反応温度により著しく変化することが予想されるので、本研究では反応温度を 773~1273 K までの広範囲に変化させ、CO-H₂ 系ガス雰囲気における鉄表面上の炭素の析出挙動および析出機構について検討するとともに、本実験条件における炭素析出反応を支配する主要な因子についても若干の考察を行なった。なお、本研究は鋼の浸炭腐食の問題とも関連しており、鋼の基本的浸炭腐食挙動を理解する上でも興味が持たれる。

II. 実験方法

炭素析出量の経時変化の測定に使用した試料および実験装置については、前報に記した通りである。炭素析出量の測定は以下の手順で行なった。まず純鉄試料 (0.07 mm × 20 mm × 60 mm) を石英つり具により熱天秤に接続後、試

** 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

*** 大阪府立大学大学院生 (Graduate Student, University of Osaka Prefecture, Sakai)

* 1984 年 10 月日本金属学会広島大会に発表

料表面の酸化を防止するため管内雰囲気を $\text{Ar}-20\%\text{H}_2$ とし、所定の温度まで昇温する。さらに試料を均熱するため、この条件下で約 1.8 ks (30 min) 保持した。その後管内を所定のガス組成雰囲気へ置換し、反応を開始させた。以後、試料の質量増加量を熱天秤により連続的に測定した。

実験温度は 773~1073 K の範囲では、50 K 間隔とし、これより高温では 1133, 1203 および 1273 K で行なった。また CO 濃度は約 5~100% の範囲、ガス流速は $4.06 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。

膜状炭素の結晶性の調査は次のようにして行なった。表面に膜状炭素が析出している試料を HCl 水溶液中で煮沸して鉄を溶解し、残渣の炭素を X 線回折に供した。X 線回折は $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、内部標準試料として半導体級 Si 粉末を混入した X 線粉末法により行なった。(002) 回折線から層面間隔 d_{002} と結晶子の c 軸方向の大きさ $L_{c(002)}$ を学振法⁹⁾に基づいて算出した。

試料の断面組織および炭素の表面形態の観察は、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて行なった。また、炭素中に存在する鉄および Fe_3C を全鉄として硫シアン酸法⁶⁾により定量分析した。

III. 実験結果

1. 炭素析出量の経時変化

炭素析出量の経時変化の代表例として、反応温度 823, 923, 1133 および 1203 K の場合について、それぞれ Fig. 1 ~ Fig. 4 に示す。

ところで、 A_1 変態点以上の温度ではオーステナイトの黒鉛溶解度⁹⁾が大きく、浸炭による質量増加分を無視することができないので、熱天秤により測定した質量増加量をそのまま炭素析出量と見なすことはできない。著者らが先に報告した $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 系ガス雰囲気下での炭素析出に関する研究¹⁰⁾では、オーステナイト域における炭素の析出は鉄中の炭素濃度がオーステナイトの黒鉛溶解度に達した付近より始まることが確認された。同様のことが本実験条件においても適用できるかどうかを確認するため、先と同様の方

Fig.1 Effect of CO concentration on the rates of carbon deposition at 823 K.

Fig.2 Effect of CO concentration on the rates of carbon deposition at 923 K.

Fig.3 Effect of CO concentration on the rates of carbon deposition at 1133 K.

Fig.4 Effect of CO concentration on the rates of carbon deposition at 1203 K.

法により試料表面に析出した炭素量の分析値 m_{anal} を熱天秤による質量増加量の測定値 m_c からオーステナイトの黒鉛溶解度分 m_g を差し引いた値 $m_c - m_g$ と比較した。 m_{anal} と $m_c - m_g$ が等しければ、炭素の析出は鉄中の炭素濃度が黒鉛溶解度に達した付近より始まると見なすことができる。Fig. 5 にその結果を示す。多少のばらつきはあるが、分析および測定誤差を考慮すれば m_{anal} と $m_c - m_g$ は十分一致していると言える。したがって、 A_1 点以上の温度における炭素析出量は、熱天秤による質量増加量の測定値か

Fig. 5 Comparison of measured values with analyzed values of carbon deposited on iron at temperatures above A_1 transformation.

らオーステナイトの黒鉛溶解度分を差し引いた値 $m_c - m_g$ で表わした。

Fig. 1 および Fig. 2 は A_1 点以下の温度について示したもので、図から明らかなように、100%CO および約 20% CO 以下の低 CO-H₂ 雰囲気下では、炭素析出量はいずれも時間に対してほぼ直線的に増加する。すなわち、炭素析出速度はほぼ一定である。しかし約 50%CO 以上の高 CO-H₂ 雰囲気下では反応の進行とともに析出速度はしだいに増大する。 A_1 点以下の温度では特に Fig. 2 に示した 923 K, 80% CO-H₂ の反応条件が最も顕著な速度の増大を示した。

一方、 A_1 点以上の温度では Fig. 3 および Fig. 4 に示すように、 A_1 点以下の場合とは明らかに異なった析出挙動を示す。すなわち、炭素析出速度は反応初期が最も速く、その後しだいに減少するが、ある程度時間が経過すると再び増加する傾向を示す。この傾向は約 50%CO-H₂ 雰囲気下で高温になるほど顕著であった。

Fig. 6 は、各温度で得られた炭素析出量の経時変化を基に、反応時間 7.2 ks (2 h) 経過後の炭素析出量と温度との関係をガス組成をパラメータにプロットしたものである。図から明らかなように、炭素析出量は A_1 点 (約 1000 K) 付近の温度を境に大きく変化しているのがわかる。 A_1 点以下の温度では析出量は多く、特に 923 K, 80%CO-H₂ の反

Fig. 6 Effects of temperature and CO concentration on the amount of carbon deposit after 7.2 ks (2 h).

Fig. 7 Comparison of the deposition rates of laminar carbon with those of filamentous carbon at 823, 873 and 923 K in 80%CO-H₂ mixture.

応条件で、炭素析出量は急激に増加し極大を示す。また、100%CO の場合に比較すると H₂ を混合することにより析出量は著しく増加する。それに対し A_1 点以上の温度では析出量は極めて少なく H₂ の影響も比較的小さい。

後述のように A_1 点以下の温度では、繊維状炭素はすべて膜状炭素の表面付近から析出するので、ここでは前報と同様の方法により膜状炭素と繊維状炭素の析出量の経時変化を調べた。Fig. 7 は A_1 点以下の温度で析出量が多い温度およびガス組成である 823, 873 および 923 K, 80%CO-H₂ の反応条件における膜状炭素と繊維状炭素の析出量の経時変化を示す。なお、873 K については前報の結果を引用した。823 および 873 K では繊維状炭素の析出量は比較的小さいが、923 K では著しく多くなっているが認められる。このことから、923 K, 80%CO-H₂ の反応条件で炭素析出速度が反応の進行とともに著しく増大するのは繊維状炭素の析出に起因するものと考えられる。

2. 炭素の表面形態

Fig. 8 は、 A_1 点以下の温度において鉄表面上に析出した炭素の代表的な表面形態を示す。(a) および (b) は、反応初期における炭素の析出状態を示したものである。反応初期はすべての反応条件において (a) および (b) に示すように、膜状炭素が優先的に析出し、表面を島状に拡がり基板全面を被覆する。なお、この段階では、鉄表面に Fe₃C は観察されなかった。(c) ~ (e) は反応時間約 10.8 ks (3 h) 経過後の炭素の表面形態を示したもので、最表面はいずれの温度においても 1 次元的によく成長した繊維状炭素が析出しており、多数の繊維が絡み合った複雑な形態を呈している。さらに、その下層には (f) に示すような数 10~100 μ m 程度の厚さに成長した膜状炭素が観察された。また、(f) の写真から明らかなように、膜状炭素には多数の割れが観察される。これは前報でも報告したように、膜状炭素が厚さ方向に成長する際に発生する成長応力や基板の鉄表面の浸炭腐食に伴う体積変化により反応過程で生じたものと推察される。

Fig.8 Optical micrographs and scanning electron micrographs of carbon deposited on iron in 80% CO-H₂ mixture. (a) For 60 s at 923 K, (b) for 120 s at 923 K, (c) for 10.8 ks (3 h) at 823 K, (d) for 10.8 ks at 923 K, (e) for 10.8 ks at 973 K, and (f), showing surface of laminar carbon after removal of filamentous carbon, for 10.8 ks at 923 K.

Fig.9 Optical micrographs and scanning electron micrographs of carbon deposited on iron in 80% CO-H₂ mixture. (a) For 60 s at 1273 K, (b) for 0.6 ks (10 min) at 1273 K, (c) for 10.8 ks at 1273 K, (d) for 10.8 ks at 1023 K, (e) for 10.8 ks at 1133 K, and (f) for 3.6 ks (1 h) in 10% CO-H₂ mixture at 1203 K.

つぎに、A₁点以上の温度で析出した炭素の代表的な表面形態を Fig.9 に示す。反応初期は(a)および(b)に示すように、上述の A₁点以下の場合と同様、膜状炭素が優先的に析出し、鉄表面は全面、膜状炭素で被覆される。また(a)より、膜状炭素は粒界および粒内に析出し、表面を拡がっていく様子が観察される。A₁点以上の温度で析出する膜状炭素は厚さ方向の成長速度が極めて遅く、反応時間約 10.8 ks 経過後でも数 μm 程度と薄く薄膜状を呈している。

一方、繊維状炭素は Fig.9 (c)～(f)の写真から明らかのように、膜状炭素の皮膜を突き破って基板の鉄表面から直

接析出しており、その形態も A₁点以下の温度で析出する繊維状炭素の形態とは著しく異なっている。炭素の表面形態がこのように A₁点付近の温度を境に著しく異なるのは非常に興味ある現象である。なお、膜状炭素の鉄表面上の拡がり速度は 100%CO または低温、低 CO-H₂ 雰囲気になるほど遅くなる傾向があり、このような反応条件では、Fig.9 (f)に示すように膜状炭素が島状に拡がる過程で繊維状炭素が析出し始めていた。

A₁点以上の温度におけるこのような炭素の析出挙動は先に報告した CH₄-H₂ 系ガス雰囲気における炭素の析出挙動とはほぼ同様であった。先の報告⁽¹⁰⁾で著者らは、バフ研

Fig.10 Optical micrographs of surface of iron after removal of laminar carbon. (a) for 1.8 ks (30 min) at 1073 K and (b) for 3.6 ks (1 h) at 1273 K in 80% CO-H₂ mixture.

磨により表面から膜状炭素を除去した後の鉄表面に Fe₃C が存在することを X 線回折により確認し、繊維状炭素は膜状炭素の析出過程で鉄表面に生成した Fe₃C が分解することにより析出すると推論した。

ところで、Fig.10 は膜状炭素で被覆されている鉄表面の組織の例を示したものである。Fig.10 から明らかなように、粒界および粒内に Fe₃C が生成しているのが認められる。ここで、針状の Fe₃C は過剰浸炭した鋼表面を急冷した時によく見られるもので、冷却の際、析出に伴う歪エネルギーの小さいある特定の結晶方位に優先的に Fe₃C が析出するため、このような針状を呈するものと考えられる⁽¹¹⁾。また、粒界に析出している Fe₃C については、冷却時に析出した網状初析 Fe₃C か、あるいは反応過程で生成したものか判定が難しいが、たとえば、Fig.9(c)および(f)において繊維状炭素が析出している位置を詳細に調べると、明らかに粒界に沿って析出していると思われる個所が認められることから、粒界に存在する Fe₃C は反応過程で生成したものと推測される。なお、このほか粒内に見られる比較的小きな塊状の Fe₃C も反応過程で生成したものである。以上の観察結果より、繊維状炭素は膜状炭素が析出する過程で、鉄表面の粒界および粒内に生成した Fe₃C の分解により析出するものと推察される。

3. 膜状炭素の結晶性について

炭素の結晶性は、一般に(002)面の層面間隔 d_{002} と結晶子の c 軸方向の大きさ $L_{c(002)}$ で表わすことができる。こ

Fig.11 Effects of temperature and CO concentration on crystalline characters of laminar carbon deposited on iron.

d_{002} : interlayer space. $L_{c(002)}$: crystallite height.

れらの値は、黒鉛化の進行の度合を示す尺度として用いられており、黒鉛化過程における結晶構造の変化、すなわち未組織部分の減少や結晶子の成長に対応して d_{002} は減少し、 $L_{c(002)}$ は増大する⁽¹²⁾。ここでは、10、50 および 80% CO-H₂ 雰囲気下で析出した膜状炭素について d_{002} と $L_{c(002)}$ を測定し、それらの測定値と温度との関係を調べた。結果を Fig.11 に示す。図から明らかなように、温度が上昇するにつれ d_{002} は減少し、 $L_{c(002)}$ は増大する傾向にあり、膜状炭素の結晶構造は温度の上昇とともに乱層構造から黒鉛構造⁽¹³⁾へと移行することがわかる。特に温度が A₁ 点(約 1000 K)を越えると d_{002} はしだいに天然黒鉛の値(0.3354 nm)に近づき、 $L_{c(002)}$ も 100 nm 以上と非常に大きな値を示すことから、A₁ 点以上の温度で析出する膜状炭素は緻密な黒鉛構造炭素であると考えられる。一方、A₁ 点以下の温度で析出する膜状炭素は $L_{c(002)}$ が 20 nm 以下と小さく結晶子の配向性が悪いいため、多数の細孔を含むものと推測される。このことは、前報で報告したように 873 K の温度で析出した膜状炭素のかさ密度が電極黒鉛(気孔率 20~35%)の密度(1.65~1.80 Mg·m⁻³)に近い値であることから理解される。また、Fig.11 から膜状炭素の結晶性におよぼすガス組成の影響は比較的小さいことがわかる。

4. 炭素内に存在する不純物粒子について

A₁ 点以下の温度で析出する膜状炭素および繊維状炭素について X 線回折を行ない、炭素内に含まれる不純物の同定を行なった結果、膜状炭素だけでなく繊維状炭素内にも鉄および Fe₃C が存在することが確認された。そこで、膜状炭素および繊維状炭素内に含まれる鉄および Fe₃C を全鉄として定量分析し、炭素中の全鉄濃度を調べた。Fig.12 に炭素析出量の多い 823、873 および 923 K、80% CO-H₂ 雰囲気における結果を示す。縦軸の全鉄濃度は、採取した炭素中に含まれる全鉄量の割合を $C_{Fe}(\text{mass}\%)$ として表わしたものである。なお、873 K については前報の結果を引用した。図から明らかなように、反応初期は析出量が少ない

Fig. 12 Variation of the ratios of total iron in filamentous carbon and laminar one with time at temperatures below A_1 transformation.

ため、見かけ上 C_{Fe} の値は大きくなっているが、反応時間の経過とともに減少し、約 5 ks 以後はいずれの場合もほぼ一定で、鉄および Fe_3C が全鉄として炭素中に数%程度含まれていることがわかる。特に 923 K では、反応初期を除くと C_{Fe} は、膜状炭素だけでなく繊維状炭素においても最も高くなっているのが認められる。

このように炭素内に鉄および Fe_3C が混入する原因については、前報でも報告したように基板の鉄表面および結晶粒界に生成した Fe_3C の分解に起因する浸炭腐食が一因であると考えられる。因みに Fig. 13 は 823 K と 923 K で 80%CO- H_2 雰囲気において反応時間約 10.8 ks 経過後の基板の断面状態を比較したものである。Fig. 13 から基板表面および粒界に生成した Fe_3C が分解し、表面が局部的に

Fig. 13 Optical micrographs of cross section of carbon deposited specimen for 10.8 ks in 80%CO- H_2 mixtures at (a) 823 K and (b) 923 K.

破壊され、浸炭腐食が進行している状況が観察される。特に Fig. 13 (b) より 923 K で基板表面の浸炭腐食がかなり激しく進行しているのが認められる。このことは、923 K、80%CO- H_2 の反応条件では Fe_3C の生成・分解速度が他の反応条件よりも速かったことを示唆しているように思われる。なお、本実験では、炭素中に含まれる Fe_3C 量を定量的に把握することはできなかったが、X線回折の結果から繊維状炭素の析出量が多い反応条件では炭素内に存在する Fe_3C の割合が増加する傾向にあることが確認された。

鉄または Fe_3C 粒子が繊維状炭素中に存在する位置については、Fig. 8 (d) からもある程度確認することができる。Fig. 8 (d) は 923 K、80%CO- H_2 雰囲気下で析出した繊維状炭素の 2 次電子像である。ところで、2 次電子像のなかには反射電子によって発生させられたものがあり、入射電子線強度に対する反射電子線強度の比、すなわち、後方散乱係数は試料の原子番号が大きいほど大きくなり、試料の組成の差異に基づいてコントラストが変化することが知られている⁽¹⁴⁾。したがって、繊維状炭素中に鉄などの原子番号の著しく異なる物質が含まれていると、その部分のコントラストが異なることが予想される。このような観点から Fig. 8 (d) を詳細に見ると、繊維の先端や中間の位置に明らかにコントラストの異なる個所が多数観察される。以上の点より、これらの位置に存在するのは、鉄または Fe_3C 粒子と考えられる。また、このように繊維状炭素中に触媒金属や炭化物粒子が存在することは、他の多くの研究者ら⁽²⁾⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾によっても確認されている。

つぎに、 A_1 点以上の温度で析出した膜状炭素の一部を鉄表面よりはく離し、X線マイクロアナライザーで皮膜内に存在する不純物を調べた結果、膜状炭素の皮膜内に鉄が存在することが確認された。そこで、膜状炭素の皮膜内に存在する鉄を上記と同様の方法により全鉄として定量分析し、皮膜内に含まれる全鉄量の経時変化を調べた。Fig. 14 は 1273 K、80%CO- H_2 の反応条件について示したものである。縦軸の全鉄量 m_{T-Fe} は、分析より得られた全鉄濃度を膜状炭素の析出量に乗して求めたものである。この場合、炭素の採取量が数 mg と少なかったため、全鉄量が見

Fig. 14 Variation of the amount of total iron in laminar carbon with time at 1273 K.

かけ上多くなったきらいはあるが、いずれにしても、X線による同定および Fig.14 の結果より、A₁ 点以上の温度で析出する膜状炭素の皮膜内に鉄が存在し、その量が反応の進行とともにしだいに増加することが判明した。A₁ 点以上の温度で鉄表面に析出する薄膜状の炭素の皮膜内に鉄が存在することは、玉井ら⁽¹⁸⁾や Robertson⁽¹⁹⁾などによっても確認されている。また、このように鉄が皮膜内に混入するのは、Tamai ら⁽²⁰⁾や Robertson⁽¹⁹⁾も報告しているように基板の鉄の皮膜内の外方拡散によるものと考えられる。

IV. 考 察

以上の結果、本実験条件では A₁ 点付近の温度を境に炭素の析出速度、表面形態および結晶性などが著しく変化することが判明したので、以下では反応温度を A₁ 点以下と A₁ 点以上の 2 つの温度域に分け、各温度域における炭素の析出挙動および析出機構について検討する。

1. A₁ 点以下の温度域における炭素析出

本実験結果および前報の結果に基づき、A₁ 点以下の温度域における炭素の析出挙動を Fig.15 (a) に模式的に示した。反応初期は (a) の上図に示すように、膜状炭素が優先的に析出し鉄表面を完全に被覆した後、厚さ方向に成長する。Fig.11 に示した膜状炭素の結晶性の調査から明らかなように、この温度域で析出する膜状炭素は結晶の配向性が悪く多数の細孔を含むものと考えられる。また、Fig.8 (f) の写真から、膜状炭素には反応過程で生じたと思われる多数の割れが観察されるので、反応ガスは膜状炭素の細孔内だけでなく、割れの個所を通して侵入し基板の鉄表面まで拡散すると考えられる。したがって、膜状炭素の析出反応は常に基板-炭素界面で生じると推論される。

一方、基板の鉄表面では膜状炭素の厚さ方向の成長反応と並行して Fe₃C の生成・分解反応が進行するので、基板の鉄表面の局部的破壊、すなわち、浸炭腐食により生じた鉄および Fe₃C 粒子が膜状炭素内に混入することになる。さらに、これらの粒子は Fig.15 (a) の下図に示すように、膜状炭素の厚さ方向の成長に伴い外方へ持ち上げられ、その一部は膜状炭素の表面付近まで移動すると考えられる。

Fig.15 Schematic diagrams of the carbon depositing behavior on iron in CO-H₂ mixtures at temperatures below and above A₁ transformation.

このような状況は Fig.7 および Fig.12 から推測される。この場合、CO ガスの分解速度および Fe₃C の生成・分解速度が速い温度およびガス雰囲気では、膜状炭素の厚さ方向の成長速度および基板の鉄表面の浸炭腐食速度が速くなると考えられるので、膜状炭素内に混入する鉄および Fe₃C 量が増加するとともに、これらの粒子の膜状炭素表面の移動速度も速くなると推察される。したがって、Fig.7 および Fig.12 において 923 K, 80%CO-H₂ の反応条件で炭素中の全鉄濃度が高くなり、繊維状炭素の析出量が他の反応条件より著しく多くなるのは、この反応条件が上記の条件を最もよく満足するものであったことを示唆しているように思われる。

ところで、A₁ 点以下の温度で析出する繊維状炭素は Fig.8 に示したように、多くの繊維が絡まり合った複雑な形態をしており、繊維の先端などに鉄または Fe₃C が存在することが確認された。さらにまた、繊維状炭素の析出量の多い反応条件では、全鉄濃度が高くなるだけではなく、炭素中に存在する Fe₃C の割合も大きくなることがわかった。炭素内に存在する Fe₃C の割合は、Fe₃C の生成速度と分解速度の関係で決まるから、Fe₃C の割合が大きくなるのは、生成速度が分解速度より速くなるためと考えられる。

三浦ら⁽²¹⁾は、A₁ 点以下の温度における CH₄ および C₃H₈ ガスによる炭素析出反応の研究から、繊維状炭素の析出は Fe₃C の生成・分解機構により生じると考え、CH₄ ガスと C₃H₈ ガスでは Fe₃C の生成速度が著しく異なるため、定常状態における触媒は CH₄ ガスを用いた場合は鉄として、C₃H₈ ガスを用いた場合は Fe₃C として存在すると報告している。このことは、上述の著者らの考え方とよく対応するが、三浦らは、Fe₃C の生成・分解反応により、どのようにして炭素が繊維状に成長するかについては何ら報告していない。

ところで、Baker ら⁽²²⁾は反応ガスの分解が発熱である場合に繊維の成長がみられることから、温度勾配による炭素の拡散を考え、溶解-析出機構により炭素が繊維状に成長することを説明している。彼らは、たとえば繊維の先端に触媒金属粒子が存在する場合、粒子のガス側と炭素側両界面の間に温度勾配を生じ、ガス-粒子界面で解離生成した炭素原子が粒子内に溶解・拡散し、低温側の粒子-炭素界面に再び析出すると考えている。なお、ガスの種類によっては CH₄ ガスのように発熱でない場合もあるが、このような場合には、濃度勾配による炭素の拡散を考えた溶解-析出機構が提案されている⁽²³⁾。

本実験条件では、繊維状炭素の析出反応において、明らかに Fe₃C の生成・分解反応が関与していると考えられるので、Baker らの説をそのまま適用することはできないが、A₁ 点以下の温度では、鉄はフェライト状態であり黒鉛溶解度が小さいことおよび繊維状炭素の析出量の多い反

応条件では、 Fe_3C の生成・分解速度が速いと考えられること、さらに、 CO ガスの分解は発熱であるから温度勾配を生じる可能性があることなどを考慮すると、上述のように触媒粒子が繊維の先端にある場合には、次のような Fe_3C の生成・分解反応を経由した溶解・析出機構が考えられる。すなわち、繊維の先端に存在する鉄粒子表面で解離生成した炭素原子が粒子内に溶解・拡散する過程で Fe_3C を生成し、低温側の粒子・炭素界面で分解して炭素を析出するのではないかと推論される。また、この場合、触媒粒子は析出した炭素により押し上げられるので、常に繊維の先端に位置すると考えられる。このような炭化物の生成・分解反応を経由した溶解・析出機構は、触媒黒鉛化の研究⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾においても報告されており、触媒黒鉛化作用および炭素内の触媒粒子の移動機構がこの機構により説明されている。

以上、 A_1 点以下の繊維状炭素の析出反応においては明らかに Fe_3C の生成・分解が関与していると考えられるので、上記のような反応機構を考えたが、本研究では繊維状炭素の結晶構造や繊維中の触媒粒子の存在状態などに関し、十分な知見が得られていないので、現段階では繊維状炭素の析出機構について、これ以上詳論することはできない。繊維状炭素の析出機構を解明するためには、今後さらに、高分解能電子顕微鏡などを用い、ミクロ的な立場からの検討が必要である。

2. A_1 点以上の温度域における炭素析出

A_1 点以上の温度域における炭素の析出挙動の模式図を Fig.15(b) に示す。この温度域においても反応初期は、膜状炭素が基板の鉄表面に優先的に析出し、表面を被覆する。

ところで、著者らは、反応初期における膜状炭素の析出は、その析出挙動から考え、本質的には全温度範囲において同じ機構で生じると考える。すなわち、膜状炭素は基板表面に解離生成した炭素原子が粒界や表面欠陥などの活性サイトに集まって、直接基板表面上に炭素核を形成し成長するものと考えられる。しかし、膜状炭素の結晶構造は Fig.11 に示したように、反応温度が上昇するにしたがい、乱層構造から黒鉛構造へと変化し、特に A_1 点以上の温度では天然黒鉛に近い緻密な黒鉛構造になる。著者らは、このような膜状炭素の結晶性の温度依存性が、その後の膜状炭素の厚さ方向の成長や繊維状炭素の析出挙動などに大きな影響をおよぼす一因になっていると考える。

膜状炭素の結晶性が A_1 点付近の温度を境に大きく変化する原因については、現段階ではまだ十分明らかではないが、 CO ガスが熱力学的には低温ほど不安定で分解しやすいことに加え、基板の鉄が A_1 点でフェライトからオーステナイトへ変態し、その物理的性質の変化に伴い、その触媒作用、すなわち膜状炭素の析出反応の素過程と考えられる次の諸過程のいずれかを促進する作用も、それに対応し

て変化することが膜状炭素の結晶性を左右する大きな要因ではないかと考えられる。

- (1) 基板表面へのガスの吸着
- (2) 吸着ガスの分解
- (3) 炭素原子の表面拡散
- (4) 炭素核の形成・成長

A_1 点以上の温度では、上述のように基板表面は緻密な膜状炭素で被覆されるので、反応ガスは膜状炭素の皮膜内へ侵入し、基板表面へ到達することができないと考えられるから、その後の膜状炭素の厚さ方向の成長反応はガス・炭素界面で生じると推論される。したがって、 A_1 点以上の温度で析出する膜状炭素は、反応ガスと基板表面との接触を阻止するような一種の保護膜としての役割を果たしているとみなすことができる。しかし、膜状炭素内には基板より拡散してきたと思われる鉄が存在するので、これらの鉄の触媒作用により膜状炭素の皮膜はある程度厚さ方向に成長すると考えられるが、反応時間約 10.8 ks 経過後の皮膜の厚さを A_1 点以下の温度で析出する膜状炭素の厚さに比べると約 $1/10 \sim 1/20$ であることから、その成長速度は非常に遅いことがわかる。なお、膜状炭素の成長反応の詳細については別に報告する予定であるので、ここではこれ以上の記述は避ける。

つぎに、Fig.15(b) の下図に示すように基板表面が膜状炭素で被覆された後、ある程度反応時間が経過すると繊維状炭素が基板表面より膜状炭素の皮膜を局部的に破壊しながら析出し始める。この場合、膜状炭素の表面の拡がり速度が遅い反応条件では、膜状炭素が島状に拡がる過程で繊維状炭素が析出する。 A_1 点以上の温度域における繊維状炭素の析出は、Fig.10 に示したように、膜状炭素の析出過程で基板表面の粒界や粒内に生成した Fe_3C の分解により生じると考えられる。また、 Fe_3C の分解反応は体積膨張を伴うので、その際発生した応力により膜状炭素の皮膜が局部的に破壊されるものと推察される。

ところで、この温度域で析出する繊維状炭素は A_1 点以下の温度域で析出する繊維状炭素とは著しく異なった形態をしているが、これは繊維状炭素の析出機構が上述のように A_1 点上下の温度域で異なるためであると考えられる。すなわち、 A_1 点以下の繊維状炭素は基板表面の浸炭腐食により膜状炭素内に混入した鉄粒子を触媒として、膜状炭素の表面付近より析出し、その析出反応は、鉄粒子が繊維の先端に存在する場合には、 Fe_3C の生成・分解反応を経由した溶解・析出機構により進行すると考えられるのに対し、 A_1 点以上の繊維状炭素は、基板表面に生成した Fe_3C の分解により析出するが、その際、膜状炭素の皮膜が局部的に破壊されるので、その後の反応が主として露出した基板表面で進行すると考えられるからである。後者の反応過程は、先に報告した $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 系ガスを用いた場合と同様に説明される。すなわち、露出した基板表面上に新たに解離生成した炭素原子は、その付近にすでに Fe_3C の分解によ

り形成された繊維状炭素の核が存在するので、さらに新しく膜状炭素の核を形成するよりも、むしろ繊維状炭素の核に凝集され、その成長を助長すると考えられる。このように A₁ 点上下の温度域で繊維状炭素の析出機構が明らかに相違するため、繊維状炭素の析出形態は各温度域で著しく異なった様相を呈するようになったものと思われる。

以上のように本実験条件では、反応初期に鉄表面に優先的に析出する膜状炭素の性状が A₁ 点付近の温度を境に著して変化するため、それが以後の膜状炭素の成長反応や繊維状炭素の析出挙動に大きな影響をおよぼす一因になっていると考えられる。

V. 結 言

反応温度を 723~1273 K まで広範囲に変化させ、CO-H₂ 系ガス雰囲気下における鉄表面上の炭素の析出挙動および析出機構について検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1) 本実験条件において析出する炭素は膜状炭素と繊維状炭素の 2 種類であるが、これらの炭素の析出挙動は A₁ 点付近の温度を境に大きく変化する。

(2) 反応初期は全温度範囲において膜状炭素が優先的に析出する。膜状炭素は基板表面で解離生成した炭素原子が粒界および表面欠陥などの活性サイトに集まって直接炭素核を形成し成長すると推論される。

(3) 膜状炭素の結晶構造は、反応温度の上昇とともに乱層構造から黒鉛構造へと変化する。特に A₁ 点以上の温度では天然黒鉛に近い結晶性を有する緻密な薄膜状炭素になるのに対し、A₁ 点以下の温度では結晶の配向性が悪いため細孔の多い厚膜状炭素になる。また、このような炭素の性状の違いが、その後の膜状炭素の成長反応や繊維状炭素の析出挙動などに大きな影響をおよぼす一因になっていると推察される。

(4) A₁ 点以下の温度における膜状炭素の厚さ方向の成長反応は常に基板-炭素界面で起こるのに対し、A₁ 点以上の温度での膜状炭素の成長は炭素-ガス界面で生じると考えられる。後者の反応は拡散により膜状炭素の皮膜内に混入した鉄の触媒作用により進行すると考えられるが、その厚さ方向の成長速度は前者の速度に比べると非常に遅い。

(5) A₁ 点以下の繊維状炭素は、基板表面の浸炭腐食により膜状炭素内に混入した鉄粒子を触媒として、膜状炭素の表面付近より析出する。その析出機構として、繊維の先

端に鉄粒子が存在する場合について、Fe₃C の生成・分解反応を経由した溶解-析出機構を提案した。

A₁ 点以上の繊維状炭素は、膜状炭素の析出過程で基板表面に生成した Fe₃C の分解により析出するが、その際、膜状炭素の皮膜の局所的な破壊を伴うので、その後の反応は主として露出した基板表面で進行すると考えられる。

文 献

- (1) P.L. Walker, Jr., J.F. Rakaszawski and G.R. Imperial: J. Phys. Chem., **63** (1959), 140.
- (2) W.R. Ruston, M. Warzee, J. Hennaut and J. Waty: Carbon, **7** (1969), 47.
- (3) J. Taylor: J. Iron Steel Inst., **194** (1956), 1.
- (4) E.T. Turkdogan and J.V. Vinters: Metal. Trans., **5** (1974), 11.
- (5) 島田昌治: 鉄と鋼, **70** (1984), 1530.
- (6) 安藤 繁, 下尾聰夫, 木村 弘: 日本金属学会誌, **49** (1985), 45.
- (7) 日本学術振興会第 117 委員会: 炭素, No. 36 (1963), 25.
- (8) 日本学術振興会編: 鉄鋼迅速分析法続, 丸善, (1966), 391.
- (9) T. Ellis, I.M. Davidson and C. Budsworth: J. Iron Steel Inst., **201** (1963), 582.
- (10) 安藤 繁, 岡本恭和, 下尾聰夫, 木村 弘: 日本金属学会誌, **48** (1984), 1080.
- (11) 荒木 透, 金子秀夫, 三本木貢治, 橋口隆吉, 盛 利貞編: 鉄鋼工学講座 8, 鋼の熱処理技術, 朝倉書店, (1969), 28.
- (12) 石川敏功, 長沖 通: 新・炭素工業, 近化編集, (1982), 63.
- (13) 大谷杉郎, 真田雄三: 炭素化学の基礎, オーム社, (1980), 11.
- (14) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄: X線マイクロアナライザ, 日刊工業, (1975), 27, 70.
- (15) V.J. Kehr, Jr., and H. Leidheiser, Jr.: J. Phys. Chem., **58** (1954), 550.
- (16) L.T.E. Hofer, E. Sterling and J.T. McCartney: J. Phys. Chem., **59** (1955), 1153.
- (17) G.D. Renshaw, C. Roscoe and P.L. Walker, Jr.: J. Catalysis, **18** (1970), 164.
- (18) 玉井康勝, 西川諄行, 高橋巖之助: 工化誌, **70** (1967), 889.
- (19) S.D. Robertson: Carbon, **10** (1972), 221.
- (20) Y. Tamai, Y. Nishiyama and M. Takahashi: Carbon, **6** (1968), 593.
- (21) 三浦勇一, 内島俊男, 牧島象二: 工化誌, **71** (1968), 86.
- (22) R.T.K. Baker, M.A. Barbar, P.S. Harris, F.S. Feates and R.J. Waite: J. Catalysis, **26** (1972), 51.
- (23) 西山諄行: 炭素化の現象とその反応に関するセミナー(炭素材料学会テキスト), (1976), 17.
- (24) 大谷朝男: 炭素, No. 102 (1980), 118.
- (25) A. Oya and S. Otani: Carbon, **16** (1978), 153.