黒鉛でカプセル化した鉄粒子の調製と構造

今村 健*, 西久保桂子*, 山田泰弘*, 高島正樹**, 奥山公平**

(平成7年12月18日受理)

Preparation and Microstructure of Graphite-encapsulated Iron Sphere

Takeshi Imamura, Keiko Nishikubo, Yasuhiro Yamada, Masaki Takashima* and Kouhei Okuyama*

Kyushu National Industrial Research Institute, Shuku-machi, Tosu, Saga 841, Japan

* Yokohama Research Center, Mitsubishi Chemical Co., 1000, Kamoshida, Aoba-ku, Yokohama 227, Japan

It is known that dissolved carbon in the molten Iron (Fe) crystalizes out as graphite on cooling. Graphite-encapsulated Fe sphere was prepared by using this process. Mixture of carbon black and 45 atm % Fe powder was heat-treated at 2500 °C and then the magnetic product was separated from the residue. The product was α -Fe sphere wrapped in graphite. The sphere was 0.25-100 μm in diameter and contained 92 wt % of Fe. The thermogravimetric analysis of the sphere in oxidative atmosphere showed that a weight loss sets in at 730 °C, as well as a natural graphite. Magnetization curve did not exhibit the hysteresis loop and saturation magnetization was 189 emu/g corresponding to Fe content. From those results, it was concluded that the graphite-encapsulated Fe sphere is ferromagnetic and stable in oxidative atmosphere.

KEYWORDS : Iron particle, Graphite-encapsulation, Microstructure, Magnetic property

1. はじめに

鉄等の遷移金属を含む黒鉛を陽極としたアーク放電により、陰極側のスス中に黒鉛でカプセル化した金属粒子が生成することが報告されている^{1)~3)}。その大きさは陰極電極に黒鉛を用いた場合は約40 nm¹⁾、タングステンの場合で7~14 nm²⁾であり、いずれもナノ結晶金属の球形粒子の表面に添って炭素層面が配列した構造である。黒鉛でカプセル化することは大気中で不安定な金属を保護し、しかも、その大きさから磁気的性質等に特異的な物性を発現する新しい材料であると考えられる。

一方、鉄は熔融状態で炭素を溶解し、冷却過程で黒鉛が析出することはよく知られている⁴⁾。炭素が溶解した溶融鉄を表面張力で球形化し、この形状を保持したまま冷却することができれば、冷却時に球状の鉄表面に黒鉛が析出し、

カプセル化が可能となる。この考えに基づいて、粉末の炭素と鉄の混合物を1200 °C以上の温度で熱処理したところ、黒鉛でカプセル化した鉄粒子の調製が可能であった。

ここでは、主として黒鉛でカプセル化した鉄粒子の構造を調べた結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

炭素として平均粒子径15 nmのカーボンブラック(CB, 三菱化学#2300)、鉄(Fe)として平均粒子径10.9 μm の α -Fe(片山化学試薬)を用いた。

2.2 熱処理と分離

CBと45 atm % Fe(配合量20 : 80 wt %)を混合し、これを黒鉛製ルツボに入れ、アルゴン気流中、2500 °Cで60 min保持して熱処理した。この熱処理物をエタノール中に入れ、超音波分散し、約1 min静置した後、容器底の外部に磁石を置き上澄みを除いた。残渣に新たなエタノールを加え、上澄み液が透明になるまで上記と同様の操作を5~6回繰り返した後、残渣を乾燥した。

工業技術院九州工業技術研究所：〒841 鳥栖市宿町

* 三菱化学㈱横浜総合研究所：〒227 横浜市青葉区鴨志田町1000

2.3 形態と構造

沈降物の形態を走査型電子顕微鏡 (SEM, トプコン社製 SIGMA1) で、元素組成とその分布状態をSEM付属のエネルギー分散型X線分析装置 (EDX, Philips 社製 EDAX PV9900) で調べた。また、Fe含有量は硫酸、硝酸および過塩素酸の混酸中で加熱分解した後、ICP発光分光分析法で定量した。構造として粉末X線回折法で結晶相を、透過型電子顕微鏡 (TEM) で微構造を調べた。X線回折はリガク製RU-200Bを用い、TEMは日本電子製2000FXを用いた。

2.4 酸化挙動と磁気的性質

酸化挙動は熱天秤 (TG, 真空理工製TG7000) により、酸素33 vol %を含む酸素ガス流通下、1500℃ (昇温速度5℃/min) まで加熱したときの重量変化から調べた。磁気的性質は振動試料型磁気測定装置 (東英工業製VSM-3S) を用い、空气中、約25℃の室温で磁化曲線を測定した。

3. 結果と考察

3.1 沈降物の形態と元素組成

CBとFeの混合物を2500℃で熱処理して得られた沈降物の形態をSEMで観察し、Fig.1に示す。沈降物はすべて球状であり、その粒子径は約0.2~100 μmであった。球状体の表面は多角形の平板であり (同図 (B)), SEM付属の

Fig.1 Morphology of the sphere.
(A) sediment (b) surface

EDXで元素組成を調べたところ、炭素 (C) とFeが検出された。Cは球全体に分布していたが、FeはX線強度が非常に弱いので分布を知ることはできなかった。これから、球状体表面の多角形平板はCであり、キッシュ黒鉛⁵⁾と同じ形態であることから、Fe中から析出したものと考えられる。

球状体のFe含有量は92 wt %であり、したがって、C量は8 wt %となり、密度 (2.26 g/cm³) から求めたCの体積は23 vol %であった。このC量はFe-C状態図から、気相が存在し得る2380℃での液相線のCの組成 (8.4 wt %) に相当するので、この組成を維持したまま冷却、析出したものと考えられる。

3.2 球状体の構造

球状体の結晶相を粉末X線回折法により調べた。検出された回折線はCとα-Feであり、鉄炭化物は検出されなかった。Cの002回折線から求めた $d_{(002)}$ 値は0.3357 nm、 $L_{c(002)}$ は100 nm以上であり、黒鉛結晶が発達したものであるといえる。

粒子径の大きい球状体を破壊し、その断面をSEMで観察し、Fig.2に示す。球状体は二重構造であり、EDXによる

Fig.2 Cross section of the sphere.
(A) SEM image (B) Fe distribution

Fig.3 TEM image of the sphere.

(A) sphere filled with Fe, (B) hollow sphere

Fig.4 TEM image of the vicinity of the sphere surface.

元素分析から外側はCであり、内側は同図 (B) に示したように、Feであった。これから、球状体は球形のFe粒子が黒鉛でカプセル化した構造であるといえる。

Fig.5 TG curve of the sphere in oxidative atmosphere.

Fig.6 Magnetization curve of the sphere.

粒子径の小さい球状体をTEMで観察し、Fig.3に示す。Fig.2と同様な二重構造の微細な球状体 (図中A) および中空と思われる球状体 (同B) が認められた。その大きさは最も小さいもので直径約0.25 μm であった。TEM付属のEDXによって元素分析を行うと、球状体 (A) の外側はCのみが、内部からFeが検出された。中空と思われる球状体 (B) からは外側のCと内部の部分的にFeが検出されたが、大部分は空隙であった。これらの球状体の外側附近をさらに詳細に観察すると、Fig.4に示したように、いずれも層構造であり、炭素層面がなめらかに湾曲して球状Feの表面を被覆している状態であった。炭素層面の状態は球状体 (B) でも同様であったことから、空隙はFeが蒸発によって除去された部分であると考えられる。これから、球の大小にかかわらず、空隙が生成する前の構造に同じであるといえる。また、球状体 (A) の電子回折から Fe_3C に相当する回折線が検出された。球状体の粉末X線回折では鉄炭化物の回折線は認められなかったが、微量の鉄炭化物が存在することも明らかになった。

Table 1 Saturation Magnetization of the graphite-encapsulated Fe sphere.

	Saturation Mag. (emu/g)		Density (g/cm ³)	Saturation Mag. (emu/cc)
	Experimental Culculated			
Sphere	189	201	7.43*	25.5
α -Fe	218		7.88	27.7
γ -Fe ₂ O ₃	74		5.24	14.1

* Calculated value from density and content of carbon and Iron respectively

3.3 酸化挙動

上述のように、球状体は結晶の発達した黒鉛でカプセル化されていることから、TG によって重量変化を調べた。

TG 曲線を Fig.5 に示す。730 °C から減量が始まり、約 830 °C から増量が始まった。リン片状天然黒鉛を同じ条件で重量変化を求めた場合、730 °C から減量が始まった。この球状体の減量は表面の黒鉛の酸化消耗、増量は Fe の酸化によると考えられる。表面の黒鉛が酸化消耗しないあいだはこの球状体中の Fe が安定に存在することを示している。TG 減量から黒鉛の量を求めると約 2.8 wt % であり、Fe 含有量から求めた C 含有量 (8 wt %) より大幅に少ないが、これは Fe の酸化による増量が重なったためと考えられる。

3.4 磁気的性質

Fe は強磁性体であることから球状体の磁化曲線を測定した。その結果、Fig.6 に示したように、ヒステリシスループを示さず、そのため保磁力は検出されなかった。この磁化曲線は強磁性微粒子の集合体や合金で認められている超常磁性⁶⁾のそれと同様であるが、今後、詳細に検討する予定である。Table 1 に磁化曲線から求めた飽和磁化の値および α -Fe の飽和磁化とその含有量から求めた飽和磁化の値を計算値として示す。球状体の値は 189 emu/g と高く、計算値は α -Fe に近い値であった。さらに、単位体積当たりの飽和磁化の値を求めると、同表右欄に示したように、 α -Fe よりわずかに低いが、 γ -Fe₂O₃ よりも高い値であった。これらのことから、球状体の飽和磁化の値は α -Fe の含有量に相当し、安定な磁気記録用磁性体である γ -Fe₂O₃ より高いことが分った。以上のことから、 α -Fe を黒鉛でカプセル化することにより、大気中安定で、高い飽和磁化を示す磁性体になると考えられる。

4. まとめ

以上の結果をまとめると次のようであった。

- (1) CB と Fe の混合物を 2500 °C で熱処理することにより球状体が生成した。この球状体は α -Fe を黒鉛でカプセル化した構造であり、大きさは約 0.25 ~ 100 μ m であった。
- (2) 酸素雰囲気下での TG 曲線によると、表面の黒鉛が酸化消耗されない間は Fe が安定に存在すると考えられた。
- (3) 球状体の磁化曲線はヒステリシスループを示さず、保磁力は検出されなかった。また、飽和磁化の値は 189 emu/g であり、Fe 含有量に相当した。
- (4) これらの結果から、黒鉛でカプセル化した Fe 粒子は大気中安定な強磁性体であることが知られた。

文 献

- 1) T. Hihara, H. Onodera, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, Y. Nishina, Y. Saito, T. Yoshikawa and M. Okuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **3** (1993) L24-L25.
- 2) Vinayak P. Dravid, Jonathon J. Host, M. H. Teng, Brian Elliot Jinha Hwang, D. Lynn Johnson, Thomas O. Mason and Julia R. Weertman, *Nature* **374** (1995) 602.
- 3) Y. Saito, *Carbon* **33** (1995) 979-988.
- 4) たとえば、石川敏功、長沖通、新・炭素工業 (1970) p.161, 近代編集社.
- 5) 萩原茂示、鑄鉄研究 50 年の歩み、技術講習会テキスト (1982) pp.63-76.
- 6) 近角聡信編、実験物理学講座 17 磁気 (1968) pp.218-224, 共立出版.