

報告番号 ※ 甲第 556 号

主論文の要旨

題名

*Effect of Coexisting Minerals
on Graphitization of Carbon
under Pressure*

(炭素の高压下黒鉛化におよぼす共存鉱物の影響)



D

氏名 平野真一

天然には、主に変成岩鉱床に接して、しばしば良質の黒鉛が見出されている。このような天然黒鉛は、地質学的には、数百度、数千気圧の条件下で生成したものと推定されている。しかし、これまでに行なわれてきた人造黒鉛の製造についての研究では、まだこのような容易な条件下で良質の黒鉛は得られていないし、また、天然での黒鉛生成の機構も解明されていない。本研究では、天然黒鉛の生成にヒントを得て、各種鉱物共存下で炭素の加圧加熱処理を行ない、炭素の黒鉛化におよぼす共存鉱物の影響について検討し、その黒鉛化促進機構を解明するとともに、人造黒鉛の工業的製造についての知見を与えることを目的とした。

ポリ塩化ビニルを680℃にて炭化し、その粒径を0.1～0.4mmにそろえた炭素試料を円板型に成形した共存鉱物でサンドイッチ型に作製し、3.2 tbarにて加圧加熱処理した。圧力容器としては、内径が24mmの単純ピス

トシ・シリンドラ一型高圧容器を用いた。

加圧下での試料にかゝる真の圧力は、加圧による圧力室内におかれた棒状標準試料の相転移に伴なう体積変化を、その試料に巻かれた高周波コイルのインダクタンス変化として検出する本研究で開発した新しい方法によって再現性よく検定された。また、この方法を用いることによって、加圧中での圧力媒体としてのパイロフィライトの流れについて知ることができた。それぞれ 3.6 kbar と 3.0 kbar で転移する硝酸カリウムとヨウ化銀を標準試料として圧力測定をした結果、本実験装置での圧力損失は約 3% であった。さらに、この圧力測定法を使えば、誘電率や磁化率が変化する試料の相転移をも検出することができる。

Cu K α 線を用いて加圧加熱処理した試料炭素の (002) 回折線図形をもとめ、ローレンツ偏光因子、原子散乱・吸収因子について回折強度を補正したのち、加熱処理に伴なう格子定数および結晶子の大きさの変化を追跡した。ま

た、鉱物共存下での加圧加熱処理においてえられた高角側 ($2\theta: 26.5^\circ$ 付近) の黒鉛構造に相当する回折線図形と低角側 ($2\theta: 26^\circ$ 付近) の乱層構造に相当する回折線図形の二成分の回折線図形が重なっている複合回折線図形を、それぞれの成分に相当する図形に分離し、複合回折線図形全体の面積に対する高角側の黒鉛構造成分の回折線図形の面積の割合を測定し、さらに結晶子の選択的配向について補正した値を黒鉛成分の割合とした。

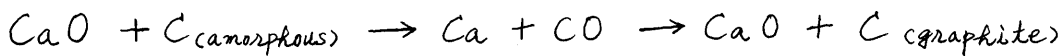
天然産石灰石および炭酸カルシウム共存、*3.2 kbar* 加圧下では、約 1050°C から黒鉛化が始まり、加熱処理とともに、黒鉛成分の割合は増加した。水酸化カルシウム共存の場合には、黒鉛単結晶と同じ六回対称の電子線回折図形を与える粒が、*3.2 kbar* 下、 600°C 、60分間加圧加熱処理した試料炭素中に見出され、 800°C で60分間加圧加熱処理した試料炭素は、黒鉛構造に相当する高角側の回折線図形を含む複合図形を与えた。このような鉱物共存、加

圧下における黒鉛化は、通常の加熱処理において認められるような中間段階を経ず、乱層構造から直接に黒鉛構造へ移行することが分かった。一方、鉱物が共存しない場合には、1500℃まで加圧加熱処理しても黒鉛化は認められず、炭素の黒鉛化は、カルシウム化合物共存、加圧加熱処理によって促進されることが明らかにになった。現象論的には、加圧下での炭素の黒鉛化と共存しているカルシウム化合物成型体の再結晶との間に密接な関係があることが認められたが、しかし、これらの場合にはいずれも、加圧加熱処理された試料炭素中に少量の酸化カルシウムが見出されており、黒鉛化促進機構として、共存するカルシウム化合物と炭素試料との間に何らかの化学作用が働いていることが考えられた。

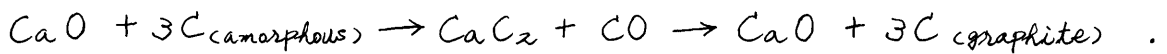
鉱物共存下における黒鉛化促進機構として考えられる共存鉱物と炭素試料との間の化学反応についてさらに詳しく検討するため、化学反応性が異なる3種類の酸化カルシウム

共存下で炭素試料を3.2 kbar下にて加圧加熱処理した。920℃に仮焼してえられた最も活性な酸化カルシウム共存の場合には、石灰石および炭酸カルシウム共存の場合とほぼ同じ約1100℃から黒鉛化が始まり、1500℃で60分間処理することによって、黒鉛成分の割合は100%に達した。この場合には、1300℃以上で加圧加熱処理された試料中に、カルシウム・カーバイドの生成が認められた。しかし、1500℃で加圧加熱処理された試料炭素と接している酸化カルシウム成型体においても再結晶化は認められず、共存鉱物の再結晶或いは溶解は、黒鉛化促進効果に直接関連してゐるのではないことが確認された。一方、1470℃で仮焼した最も反応性の低い酸化カルシウム共存の場合には、1500℃に加圧加熱処理しても黒鉛成分もまたカルシウム・カーバイドも生成してゐなかつた。また、X線回折計とX線マフクロアナライザーを使って、加圧加熱処理後の試料炭素中における黒鉛成分とカルシウ

ムの分布を測定した結果、カルシウム含量の多い部分ほど黒鉛成分の生成量が多いことが見出された。これらの事実から、カルシウム化合物による炭素の黒鉛化促進効果の機構として、カルシウム金属或いはカルシウム・カーバイドが中間に生成する次の式で示される化学反応が考えられた。即ち、1300℃以下では、



1300℃以上では主に



化学反応過程を経る黒鉛化促進機構を更に検討するため、炭酸ナトリウム、アルミナ、シリカおよびマグネシア共存下で同様な加圧加熱処理を行なった。低温で分解し、炭素と容易に反応する活性な酸化ナトリウムを生ずる炭酸ナトリウム共存の場合には、500℃での加圧加熱処理からすでに黒鉛構造をもつ炭素粒が生成していた。アルミナ共存下では、1200℃以上の加圧加熱処理から黒鉛化が始ま

っており、1500℃で処理された試料炭素とアルミナ成型体との接触部分にはアルミニウムカーバイドが生成していた。シリカ共存の場合には、1300℃以上に加圧加熱処理した試料炭素中に黒鉛成分が生成していた。マグネシアと炭素試料は1300℃以上で反応してマグネシウム蒸気を生成することが分ったが、窒素気流中にてマグネシア共存下で炭素試料を2500℃まで加熱処理しても黒鉛化は認められなかった。一方、3.2tbarの加圧下で加熱処理した場合、1400℃から黒鉛成分が生成した。これらの結果は、炭素の黒鉛化が鉍物共存・加圧加熱処理によって促進されること、および、反応の中間でカーバイドが生成し、引き続き分解する過程が必ずしも必要ではなく、金属と一酸化炭素が適当な圧力下で反応することによって黒鉛成分が生成することを示している。

カルシウムおよびマグネシウムのフッ化物の共存下においても炭素の黒鉛化が促進され

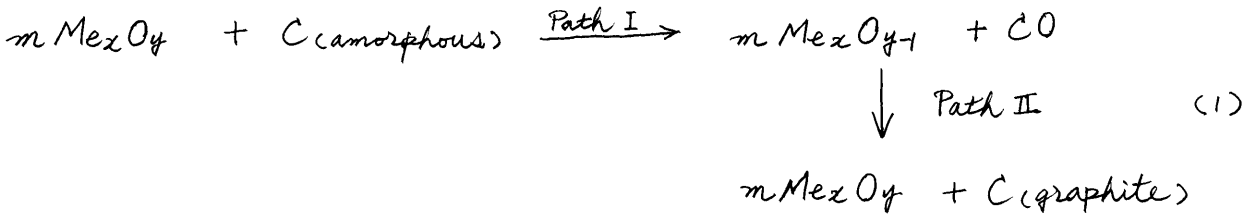
ることが分った。圧力伝達媒体として用いた生のパイロフィライトは、3 bar 下約 600 °C で分解し水蒸気を放出するので、この水蒸気がフッ化物と反応して生成した酸化物によって黒鉛化が促進されることが、生のパイロフィライトと前もって 970 °C で仮焼したパイロフィライトの各々からできている圧力室を使った実験によって明らかになった。一方、炭酸カルシウムに水分を吸収させると、その分解温度は低下し、反応性の高い酸化物がより低温で生成することが知られている。本研究において、約 8 重量パーセントの水分を含んだ炭酸カルシウム成型体を共存させて加圧加熱処理した場合には、乾燥した炭酸カルシウム共存下よりも約 100 °C 低温の 1000 °C から黒鉛化が始まることが分り、鉱物共存下における炭素の黒鉛化におよぼす水分の効果が顕著であることが認められた。これは、天然での黒鉛脈の存在条件を示唆する事実である。

さらに窒素もまた鉱物共存下における炭素

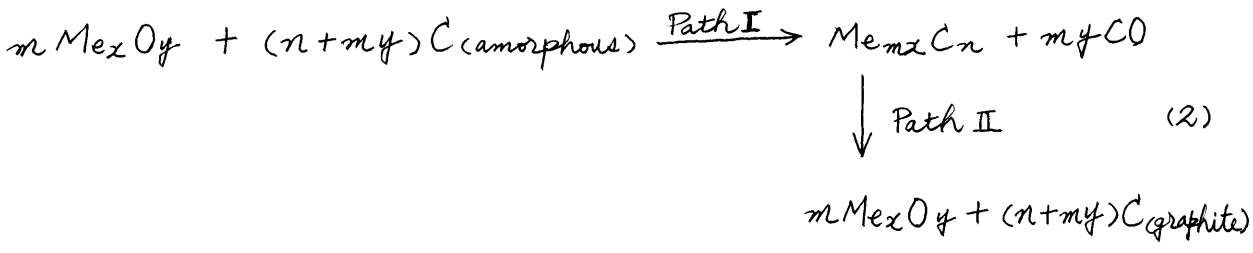
の黒鉛化に顕著な促進効果をおよぼすことが分った。炭酸カルシウム共存下で、1気圧の窒素気流中にて炭素試料を加熱処理した場合には、アルゴン気流中で加熱処理した場合よりも200℃低温の約1700℃から黒鉛化が始まり良質の黒鉛がえられた。この場合には特に、中間に生成したカルシウム・カーバイドと窒素とが反応し、カルシウム・シアナミドとしても黒鉛が生成することが認められ、黒鉛化における窒素ガス効果の検討された。しかし、加圧実験においては圧力室中に含まれる窒素の量がわずかであること、および加圧加熱処理後の試料中にはどんな窒化物も検出されなかったことから、加圧下での炭素の黒鉛化には、このような窒素の影響はほとんどないと考えられる。

これらの実験結果から、鉍物が共存する場合での炭素の加圧加熱処理による黒鉛化機構は、考えている温度でカーバイドが生成するかどうかによって、次りえつの機構に分けら

れることが分った。即ち、より低温では



およびより高温では主に



また反応(1)は、より高温においても反応(2)と並行して起ることは明らかである。この場合、無定形構造をとる出発炭素試料と黒鉛との間の自由エネルギーの差が黒鉛成分生成の推進力となっている。無定形炭素と黒鉛の構造から $\int_0^P \Delta V \cdot dP < 0$ であるので、圧力をかけることにより反応の推進力 $(\Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + \int_0^P \Delta V \cdot dP)$ が増加する。圧力はまた、反応生成物を反応系内にとじ込める効果および共存鉱物と炭素試料の間の接触面積を増加させて反応の速度を増加させる効果を有している。しかし、ガス相を生成させる Path I に対してはマイナスの効果

を示すので、Path IIに対する効果とも考慮に入れて適当な圧力を決める必要がある。

鉱物共存下で炭素を加圧加熱処理することによって、通常の常圧下における3000℃付近で数週間の加熱処理を必要とする黒鉛化および鉱物が共存しない状態で加圧加熱処理した場合には期待できないような低温から良質の黒鉛が生成し、かつ、約1.6~1.7 g/cm³の高い嵩密度をもつ炭素固結体が得られることが分った。特に、フッ化カルシウムを共存させて、3.2 kbarの加圧下で加熱処理した場合には、1000℃ですでに良質の炭素固結体となっており、1500℃に加熱処理することによって炭素試料は完全に黒鉛化された。また、これまで一致した説明がなされていなかった黒鉛化触媒の機構についての説明が見出されたとともに、天然黒鉛の生成機構についての重要な実験事実がえられた。