気相分解黒鉛の生成および構造的に及ぼす気相かくはんの影響*

矢 島 聖 使** 平 井 敏 雄***

Effect of Stirring Vapor Phase on the Formation and Structural Features of Pyrolytic Graphite

by

Seishi YAJIMA and Toshio HIRAI

(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

The preparation of graphites has been worked by pyrolysis of propane gas on a directly heated substrate in the vapor phase stirred by a fan. Its formation process and structural features (micro-structure, density, and crystal structure) were examined on several samples deposited under various conditions at deposition temperatures of 1 440, 1 730, 2 025°C, gas pressures of 10, 25, 50 mmHg, and gas flow rate of 640 cm³/min. The effect of stirring vapor phase is appreciable at high temperatures and high pressures. The convection of the decomposed gases or gaseous products disappears in the stirred vapor phase. It follows that the abnormal behavior observed in the pressure range of 20~30 mmHg as described in a previous paper is restored to its normal behavior. The formation process in the stirred vapor phase is discussed in relation to the change in the structural features under the gas pressure.

(Received Apr. 25, 1968)

1 緒 言

著者らがすでに報告したように¹⁾、直接加熱法により 20~30 mmHg の中間圧条件（沈着温度：2 025°C）でプロパンガスを気相分解し、気相分解黒鉛（Pyrolytic Graphite、以下 PG と略記する）を生成した場合、この圧力範囲では、気相中に分解ガスの対流が生ずるために、この条件で生成した PG の構造的（組織、密度、結晶構造）は他の圧力範囲で生成したものとは異なる結果が得られている。また、流動槽中で生成した粒状核燃料被覆材としての PG の構造的性は、定常流中で生成した通常の PG の構造的性と異なることはよく知られている²⁾。したがって、気相中における分解ガスの流れ（ガスの流形）は PG の生成状態に影響を及ぼすと考えられる。

本報告では、PG を沈着生成する基体の下側にファンを設置して、気相をかくはんした状態で PG を作り、その生成状態および構造的に及ぼす気相かくはんの影響を種々の生成条件で調べた結果を述べる。直接加熱法による場合は、基体表面から遠ざかるにつれて、気相中に温度こう配が生じていることが予想される。また、上述したように、20~30 mmHg の圧力条件では気相中に対流が生じていることが、スートの生成状況

からわかっている¹⁾。このような状態にある気相をファンによってかくはんして、できるだけ気相を均一な状態にしようとするのが本研究の目的である。

2 実験方法

Fig. 1 に示すように、PG を沈着させる基体（黒鉛加熱体）の約 3.5 cm ほど下部に、翼長 7.0 cm の銅製のファンを取り付け、回転数を 350~400 rpm にして、気相をかくはんした。このほかの生成条件は気相をかくはんしない場合と同じで、その詳細はすでに報告してあるので、ここではそれらをまとめて簡単に Table I に示す。

各条件で生成した試料について、表面のペブルの形

Fig. 1. Furnace for the pyrolytic graphite formation in the stirred vapor phase.

* 原稿受理 昭和43年4月25日

** 正 会 員 東北大学金属材料研究所 仙台市片平丁

*** 東北大学金属材料研究所 仙台市片平丁

Table I. The preparation conditions of pyrolytic graphite in the stirred vapor phase.

Heating method	Direct heating of substrate
Raw gas	Propane gas
Deposition temperature (°C)	1440, 1730, 2025
Gas pressure (mmHg)	10, 25, 50
Gas flow rate (cm ³ /min)	640

態およびスートの生成の様子を観察し、さらに、生成した PG の組織を顕微鏡で観察した後、PG の密度、厚さ、生成速度定数、結晶構造（面間距離、結晶子間隙率、配向性、結晶子の大きさ）を測定した。これらの観察方法および測定方法は前報に記述した方法と同じであるから省略する。

3 実験結果

3・1 生成 PG の表面およびスートの生成の様子

ガス圧力 10 および 50 mmHg の場合には、気相かくはんの効果はほとんどないが、気相中でガスの対流が生ずるような中間圧条件（25 mmHg）ではかくはんの効果が現われる。

ガス圧力 25 mmHg、沈着温度 2025°C で、かくはんしない場合のスートの生成状況および生成した PG の表面の様子を Fig. 2 (a), (b) に示す。スートは基体の中央部付近からも成長し、また PG の生成量は少ない。しかし、かくはんすると Fig. 3 (a), (b) に示すように、スートは基体の両端からだけ成長し、中央部では生成しない。また PG の生成量は多くなり、金属光沢を示す。

その他の生成条件（ガス圧力：10, 50 mmHg、沈着温度：1440, 1730, 2025°C）では、PG の表面状態およびスートの生成に及ぼすかくはんの影響はほと

Fig. 2. Pyrolytic graphite and plume product formed at a gas pressure of 25 mmHg and a deposition temperature of 2025°C (No stirring)¹⁾.

Fig. 3. Pyrolytic graphite and plume product formed in the stirred vapor phase at a gas pressure of 25 mmHg and a deposition temperature of 2025°C.

んど認められなかった。

3・2 PG の組織

各生成条件（Table I 参照）のもとで、気相をかくはんして生成した PG の組織を、著者らの分類方法³⁾によって区別した結果を Fig. 4 に示す。比較のために、かくはんしない場合の組織をカッコ内に示す。Fig. 4 に示したように、かくはんしても錐組織は影響を受けないが、異相の出現状態はかくはんによって変化する。ガス圧力 50 mmHg、沈着温度 1730, 2025°C の条件で生成した PG の組織中にみられた“Band”型異相はかくはんすると観察されなくなる。しかし 10 mmHg、2025°C でみられた“Laminar”型異相はかくはんするとその数を増して、PG の組織の大部分が異相で構成される。この様子を Fig. 5 (a), (b) に示す。

3・3 PG の厚さ、密度および生成速度

単位時間あたりの生成 PG の厚さ (dx/dt) を、か

Fig. 4. Effect of the stirring of vapor phase on the microstructure of pyrolytic graphite.

(a) No stirring (b) Stirring

Fig. 5. The change in the "Laminar-type heteromorphic phase" by stirring the vapor phase at a pressure of 10 mmHg and a deposition temperature of 2025°C.

くはんしない場合と比較して, Fig. 6 および 7 に示す. Fig. 6 は沈着温度に対するかくはんの影響を示している. この図から, 1440, 1730°C ではかくはんの効果はないことがわかる. Fig. 7 はガス圧力に対するかくはんの影響を 2025°C で調べた結果を示している. 25 mmHg の条件では, Fig. 2 から明らかにように, PG はほとんど生成しないが, かくはんすると約 0.01 mm/min の速度で生成するようになる. 気相中にスートが生成しない 10 mmHg の条件では, かくはんの dx/dt に及ぼす効果はほとんどない.

密度に及ぼすかくはんの効果を Fig. 8 および 9 に示す. 10 または 50 mmHg の場合, 1440, 1730°C の条件ではかくはんの効果はないが, 25 mmHg ではその効果が現われる. Fig. 9 に示したように, 2025°C の条件では, かくはんしない場合は 25 mmHg 付近で密度の最小値があるが, かくはんすると密度は約 2.2 g/cm³ となり, 圧力の変化にかかわらずほぼ一定値を示す.

加熱部(Fig. 1 参照)の電気抵抗 R の経時変化に及ぼすかくはんの影響の一例を, 生成条件: 25 mmHg, 2025°C の場合について Fig. 10 に示す. かくはんしない場合は直線のこう配は小さいが, かくはんするとう配は増大する. すなわち, この生成条件では, かくはんすることによって PG の生成速度が増加することを示している.

生成速度に及ぼすかくはんの効果を Fig. 11 および 12 に示す. 生成速度定数 k は, 密度 $\times$ 厚さ $= k \times$ 生成時間, の関係式によって求めることができるので,

Fig. 6. Effect of the stirring of vapor phase on the time dependence of thickness.

Fig. 7. The relation between gas pressure and time dependence of thickness in the stirred vapor phase at a deposition temperature of 2025°C.

Fig. 8. Effect of the stirring of vapor phase on the density.

Fig. 9. The relation between gas pressure and density in the stirred vapor phase at a deposition temperature of 2025°C.

Fig. 6~9 に示した結果から, Fig. 11 および 12 に示す速度定数と沈着温度およびガス圧力の関係が求まる. これらの結果から, 高温, 高压条件ではかくはんの効果があることがわかる. 特に 25 mmHg の条件 (2025

Fig. 10. Effect of the stirring of vapor phase on the time dependence of $1/R$ at a gas pressure of 25 mmHg and a deposition temperature of 2025°C.

Fig. 11. Effect of the stirring of vapor phase on the formation rate constant.

Fig. 12. The relation between gas pressure and formation rate constant in the stirred vapor phase at a deposition temperature of 2025°C.

$^\circ\text{C}$) では, 対流をなくすことによって生成量が著しく増加する (Fig. 12).

3・4 PG の結晶構造 (面間距離, 結晶子間隙率, 配向性, 結晶子の大きさ)

各生成条件で気相をかくはんして作った PG の面間距離 C_0 を, かくはんしない場合と比較して, Fig. 13 および 14 に示す. これらの図では, (002) 回折線から求めた面間距離を $C_0(002)$, (004) 回折線から求めた面間距離を $C_0(004)$ とした. Fig. 13 に沈着温度に対するかくはんの影響を示す. 10 または 50 mmHg のガス圧力にして, それぞれを 1730 および 2025°C

の沈着温度でかくはんして作った PG の面間距離はかくはんしない場合に比べて減少する. Fig. 14 では, 2025°C でガス圧力を変化した生成条件のもとでかくはんして作った PG の面間距離の変化をかくはんしないで作った PG と比較した. 密度について得られた結果 (Fig. 9) と同様に, かくはんすることによって, かくはんしない場合に 25 mmHg 付近の条件で出現した面間距離の異常な増大はなくなり, 面間距離は圧力に関係なくほぼ一定値 (約 6.75 $\text{\AA}$) になる.

結晶子間隙率 I_p は, $I_p = (d - D)/d \times 100(\%)$ の関係式を使って計算した. d は面間距離から計算した密度で, D は実測密度である. 結晶子間隙率に及ぼすかくはんの効果を Fig. 15 および 16 に示す. 50 mmHg の場合は 10 mmHg に比べて, 沈着温度が上昇すると, かくはんすることにより結晶子間隙率は減少する.

Fig. 17 および 18 に, PG を構成している結晶子の配向性の測定結果を示す. 2025°C の条件では, 25 mmHg の場合を除いては, かくはんすることによって, 配向性がよくなるが, 1730°C では, いずれのガ

Fig. 13. Effect of the stirring of vapor phase on the inter-layer spacing.

Fig. 14. The relation between gas pressure and inter-layer spacing in the stirred vapor phase at a deposition temperature of 2025°C.

Fig. 15. Effect of the stirring of vapor phase on the inter-crystallite porosity.

Fig. 16. The relation between gas pressure and inter-crystallite porosity in the stirred vapor phase at a deposition temperature of 2025°C.

Fig. 17. Effect of the stirring of vapor phase on the preferred orientation parameter.

Fig. 18. The relation between gas pressure and preferred orientation parameter in the stirred vapor phase at a deposition temperature of 2025°C.

ス圧力の場合にも配向性は悪くなる。

結晶子の大きさに及ぼすかくはんの影響を Fig. 19

Fig. 19. Effect of the stirring of vapor phase on the crystallite size.

Fig. 20. The relation between gas pressure and crystallite size in the stirred vapor phase at a deposition temperature of 2025°C.

(a), (b)および Fig. 20 に示す。1440 および 1730°C の条件ではかくはんの効果はないが、2025°C の場合には、かくはんにより L_a , L_c とも増加する。

4 考 察

PG を作る時、反応炉中にファンを設置して気相をかくはんする実験は Higgs らによっても行なわれている。しかし、かれらの実験目的は、原料ガスのメタンを希釈ガス (He, Ar, H_2 , その他) と均一に混合するためにファンを用いていたのであって、ファンによる気相のかくはん効果を研究したものではない。

本実験では、分解ガスをかくはんすることによって、20~30 mmHg の中間圧条件 (沈着温度: 2025°C) で観察できた気相中の対流の発生を防ぎ、この中間圧条件で生成した PG の構造的異常が消失することが明らかになった。気相かくはんの効果として概略的にまとめると、沈着温度が 2000°C 付近の高温領域ではガ

Fig. 21. Schematic diagram of pyrolytic graphite formation²⁾.

ス圧力が高いと PG の生成速度が著しく増大し、1700°C 付近の中間温度領域では生成した PG の組織および配向性にだけその効果が観察された。しかし、1400°C 付近の低温領域ではかくはん効果はほとんど認められなかった。

著者らの PG に関する一連の研究結果から、PG の生成は各沈着温度（低温、中間温度、高温）によって、Fig. 21 に示すような分解・沈着過程を通して進むことが推察された。すなわち、高温領域（2000°C 付近）では水素を含まない結晶子の核 N とラジカル C_n 、中間温度領域（1700°C 付近）では cross-link した結晶子の核 N_{c-1} と水素を含んだ平板状重合体 $[C_n \cdot H]$ 、低温領域（1400°C 付近）では水素を多く含んだ結晶子の核 N_d が沈着すると考えられる。

PG の生成状態および生成した PG の構造性に及ぼすガス圧力および気相かくはんの影響に関する実験結果から、高温領域（2000°C 付近）における炭素の生成過程に及ぼすガス圧力の影響は、Table II に示すような過程で出現するものと考えられる。高温領域では、すでに述べたように、炭化水素ガスが炭素片に分裂し、基体上には結晶子の核 N とラジカル C_n が沈着する。高圧条件では炭素片からラジカルを形成する一方、水素を含む重合体 $[C_n \cdot H_m]$ も形成される。この重合体は分解してラジカルあるいは水素を含まない重合体 $[C_n]$ になるが、比較的低温の低い基体の両端に付着することがある。これが“Plume product”（羽根状生成物）と考えられる。“Plume product”はX線回折の結果、スート状の構造であった。気相中に対流が生じた場合には、水素を含む重合体の分解によって形成されるところの六角網面体が cross-link した結晶子の核 N_{c-1} あるいは欠陥を多く含む結晶子の核 N_d が対

Table II. The processes of pyrolytic graphite formation at high temperatures under various pressure conditions.

流によって基体上に沈着し、このため沈着生成物はスート状になると考えられる。このように考えると、対流のない定常状態で PG が生成する場合の生成速度および生成した PG の構造性に及ぼすガス圧力の影響も説明できる。

5 結 言

気相をかくはんすることによる効果をまとめると次のようになる。

- (1) 1440°C（低温領域）ではかくはんの効果はほとんどない。
- (2) 1730°C（中間温度領域）では、かくはんすることにより多数の“Laminar”型異相が生成して（10 mmHg）、結晶子の配向性は悪くなる。
- (3) かくはんの効果は 2025°C（高温領域）で顕著である。この効果はガス圧力に関係がある。かくはんにより気相中の対流は消滅し、高圧条件では PG の生成量が増加する。生成 PG の構造性はかくはんすると

圧力に関係なくほぼ同じになる。

PG の生成が、ラジカル→平板状重合体→ポリマー→結晶子の核、という過程で進行すると考えると、PG の生成速度および生成した PG の構造的に及ぼすガス圧力および気相かくはんの影響が説明できる。

終わりに、本研究を行なうにあたり、終始ご指導を賜りました大阪大学佐野忠雄教授に厚くお礼申し上げます。また、本研究の実験に協力していただいた東北大学金属材料研究所千葉義治氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 矢島聖使, 平井敏雄, 材料, **17**, 1 022 (1968).
- 2) Bokros, J C., Carbon, **3**, 17 (1965).
- 3) Yajuma, S., T. Satow, and T. Hirai, J. Nucl. Mat., **17**, 127 (1965).
- 4) Yajuma, S., T. Satow, and T. Hirai, J. Nucl. Mat., **17**, 116 (1965).
- 5) Hirai, T., and S Yajuma, J. Matls. Sci., **2**, 18 (1967).
- 6) Higgs, P H, R L Fimble, R. J. Bobka, E. J. Seldin, and K. J. Zeitsch, WADD TR 61-72, **37** (1964).

書 評

溶 接 工 学

渡 辺 正 紀 共著
峰 久 節 治

(A 5 判, 209ページ, 780円, 昭和43年 9 月, 共立出版発行)

本書は大学の機械工学専門課程における教科書として執筆編集されたものである。序文において著者らも述べておられるように溶接工学は特定の工業製品を対象とせず、金属構造物の製造過程における接合法を対象としたもので、機械工学の範ちゅうにおいては「工作法」の分野に所属すると考えられる。最近の各種構造物は溶接技術に依存する所がきわめて多く、鋳造法、切削法、鍛金工作法など従来の機械工作法以外に溶接工作法の知識なくしては合理化、能率化は期待できない。しかしながら溶接工学は力学的な分野というまでもなく、冶金学的、電気的な知識をも網らした広はん知識体系であり、その概要を会得するにはかなりの抵抗を感ずる人達の多いことは事実である。本書はこのような点を充分に考慮した上、それぞれの専門分野の人々にとって最少限必要な基礎事項を簡単明瞭ように記述し、溶接工学の概要が把握できるように配慮されているのが大きな特徴である。まず第 1 章総論は溶接法の歴史にはじまり溶接用語を解説するとともに主要

な各種溶接法の特徴を概説し、溶接法選定の基準を明示してある。第 2 章溶接の基礎、第 3 章溶接冶金では溶接機器、溶接材料、溶接部の冶金学的性質を中心に主として材料面での知識を、第 4 章溶接継手の機械的性質、第 5 章溶接設計では力学的な知識を、第 6 章溶接熱伝導では、熱伝導論に基づき被溶接物(母材)における温度分布の状況を平易に解説し、第 7 章残留応力と変形の理解に役だっている。後段では第 8 章溶接施工、第 9 章各種金属の溶接において施工上の要点、管理、安全衛生などの実作業の基礎を述べるとともに鉄鋼材料、非鉄金属材料に大別した各論にも触れている。第 10 章は溶接部の検査と試験方法の種類について概説している。機械工学講座の性格上、強度的、施工的な分野の記述に主力が置かれているが、溶接工学の基礎知識を修得する技術者、学生にとっては適切な入門書といえることができる。

(京都大学工学部金属加工 水野政夫)