炭化アルミニウムを原料とした黒鉛結晶の育成

(昭和45年5月30日受理)

稲垣 道夫^{*1}・田岡 啓子^{*1}・野田 稲吉^{*2}

炭化アルミニウムを減圧下で 2200~2400°C に加熱した場合に、るつぼ内面に薄片状の黒鉛単結晶をうることができた。蒸着面の温度が原料部分の温度よりも見掛上 20~40°C 低い場合に良好な結晶がえられた。この結晶の c 軸長は天然産セイロン黒鉛と同じ 6.7073 Å を持ち、そのラウエ写真も六回対称の単結晶のものであった。このような薄片状単結晶の生成は、るつぼ下部からふた内面へ炭素原子が或る種のガス化合物、たとえば Al_2C_3 によって化学的に輸送された結果であると考えられた。大きな寸法の制御された構造をもつ黒鉛単結晶を育成しうる新しい可能性が見出されたと考えられる。

1 緒 言

黒鉛単結晶の育成法としては、1) 黒鉛融体からの析出^{1~3)}、2) 炭素で飽和した金属融体からの析出^{4~9)}および 3) 金属炭化物の分解^{10~12)}による方法が考えられ、試みられてきた。黒鉛融体から析出させる方法は現在では黒鉛融体がえられるような高温 (4000 K 以上) と高压 (100 kg/cm² 以上) を長時間安定してうる方法と融体を保持する方法に問題があって、大きな単結晶を育成するに適した方法ではない。金属融体から析出させる方法は多くの研究があり、なかでも炭素で飽和した鉄融体から析出した黒鉛はキッシュ黒鉛として古くから知られている。Austerman⁷⁾は鉄融体を温度勾配付の炉を用いて徐冷し、黒鉛単結晶をえた。生成結晶はその形状から小薄片状、平板状および柱状の3種に分けられ、なかでも柱状結晶が最も結晶性が良好であったという。Noda⁸⁾は電解鉄に約 1% の珪素を添加して黒鉛るつぼ内で融解し、それを徐冷することによって融体表面に光沢のある平滑面を有する直径約 40 mm、厚さ約 0.06 mm の皮膜状黒鉛結晶を得た。この結晶は幾分方位を異にする数個の結晶領域からなり、そのおのの領域については、ラウエ写真上に高次の指数の斑点を認めるほど良好な単結晶であった。また吉田⁹⁾は圧延鋼を人造黒鉛るつぼ中で 2400°C 以上に加熱した際に、鉄が揮発した後かなり良好な薄片状黒鉛結晶がえられたと言う。金属炭化物の熱分解による黒鉛単結晶の育成は炭化アルミニウム、炭化ケイ素について、主として行われてきた。Foster¹⁰⁾らは炭化アルミニウム粉末を外径 40 mm、内径 10 mm、長さ 80 mm の円筒に成型したものを、アルゴン雰囲気中で、2400°C に2時間保持後徐冷するこ

とによって試料円筒の内面に単結晶黒鉛を析出させた。生成結晶のうち最も大きなものは径約 6 mm で、双晶もへき開もなく、ラウエ写真は、6 回対称の単結晶パターンを示した。一方 Badami¹¹⁾は炭化ケイ素単結晶を高温分解させた場合に残留する黒鉛を X 線を用いて詳しく検討し、炭化ケイ素結晶からケイ素原子が揮散した後の炭素原子の再配列によっては、黒鉛単結晶が生じないことを示した。石井¹²⁾は α 炭化ケイ素粉末を黒鉛るつぼに入れ、フロンガス気流下において最高温度約 3000°C まで長時間加熱分解し、るつぼ内部特にガスの通路付近に大きさ 6 mm、厚さ 0.1 mm 位のほぼ六角形の外形を示す黒鉛単結晶をえている。そのほか、大きな単結晶に近い試片をうるために熱分解黒鉛を加圧下で焼鈍する方法も試みられているが^{13~15)}、 c 軸方向についてはほぼ単結晶に近い配向がえられるが、 a 軸方向に関しては十分に良好な配向をうるまでに至っていない。本研究では、炭化アルミニウムの分解によって、原試料炭化アルミニウムとははなれた場所に黒鉛結晶を析出させることを試み、その生成条件を検討した。

2 実 験

原試料炭化アルミニウムの調製およびその熱分解には石英管内におさめた高周波誘導加熱炉 (10 kc, 15 kVA) を用いた。加熱炉の発熱体部分を図 1 に示した。原料としては金属アルミニウム微粉とファーネスブラックを選び両者を 5 : 3 のモル分率で混合した。その 1 g を外径 13 mm、内径 10 mm、高さ 30 mm で厚さ 4 mm のあわせぶたをもった人造黒鉛製るつぼに入れて、発熱体中に設置した (人造黒鉛発熱体の中にはこのるつぼを 3 個まで同時に入れることができる)。まずアルゴン雰囲気下で約 1600°C、2 時間加熱して試料炭化アルミニウムを合成した。合成物の主成分は炭化アルミニウム Al_4C_3 であるが、ごく少量の金属アルミニウムが残留していることが、X 線粉末図形から確かめられた。この試料炭化アルミニウムを約 0.3 Torr の減圧下で、1980~2440°C の種々の温度に 0~5 時間加熱し、熱分解させた。所定の時間加熱した後、ただちに高周波電力を断って、放冷した。冷却速度はかなり速く、約 250°C/min であった。炭化アルミニウムは吸湿性が強く、変質し易いので炭化アルミニウムの調製と熱分解を引き続いて行ない、試料炭化アルミニウムを空気にさらさないよう

*1 Michio INAGAKI, Keiko TAOKA 名古屋大学工学部：名古屋市中千種区不老町。

*2 Tokiti NODA 三重大学：津市丸の内殿町。

- 1) M. J. Basset, *J. Phys. Radium*, 10, 217 (1937).
- 2) 野田, 松岡, 工化, 63, 456 (1960).
- 3) T. Noda, H. Kato, *Carbon*, 3, 289 (1965).
- 4) K. Niwa, G. Shimaoka, *J. Metal*, 9, 431 (1957).
- 5) P. C. Li, *Nature*, 192, 864 (1961).
- 6) H. J. C. Tulloch, D. A. Young, *Nature*, 211, 730 (1966).
- 7) S. B. Austerman, S. M. Myron, J. W. Wagner, *Carbon*, 5, 549 (1967).
- 8) T. Noda, Y. Sumiyoshi, N. Ito, *Carbon*, 6, 813 (1968).
- 9) 吉田, 私信.
- 10) L. M. Foster, G. Long, H. C. Stumpt, *Am. Mineralogist*, 43, 285 (1958).
- 11) D. V. Badami, *Carbon*, 3, 53 (1965).
- 12) 石井, 電気化学, 35, 688 (1967).

- 13) A. W. Moore, A. R. Ubbelohde, D. A. Young, *Proc. Roy. Soc., A* 280, 153 (1964).
- 14) R. Grémoin, J. Maire, *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.* 1, 211 (1964).
- 15) J. Maire, J. Rappeneau, *J. Chim. Phys.*, (special issue), 141 (1969).

にした。熱分解の際の温度は、発熱体上部からのぞき窓を通して光高温計で直接測定した。るつぼの頂面および発熱体の底面の温度をそれぞれ測定し、前者は黒鉛が蒸着するるつぼふたの内面の温度に、後者は試料炭化アルミニウムの温度に近いと考え、それぞれ蒸着面温度および試料温度とした。るつぼ頂面温度は発熱体底面温度に比して真温度より、より低く測定される可能性が大きいため、蒸着面温度と試料温度の差は測定値より小さくなり、時には高低が逆になる可能性がある。炭化アルミニウムの調製とその熱分解操作の一例を温度と時間の関係として模式的に図2に示した。

炭化アルミニウムの調製およびその熱分解のいずれの操作においても昇温速度は $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。同じ昇温条件下でのるつぼ毎のばらつき、あるいは再現性をみるために多くの場合発熱体の中に、2個のるつぼを同時に入れて行なった。るつぼ材としては電解板用人造黒鉛（ベンゼン真比重 2.170、嵩比重 1.663）を使用した。これは押出し成型によって作られ、押出し方向と、それに垂直な方向との間に異方性をもち、ガス透過性は押出し方向が最も大きい。

図2 炭化アルミニウムの調製と分解のプログラム

3 実験結果および考察

3.1 黒鉛結晶の蒸着状況と結晶性状

処理後とり出したるつぼ内を観察すると、多くの場合、ふた内面に光沢のある薄片状蒸着黒鉛結晶（以下蒸着黒鉛と記す）があり、るつぼ底部には粉末状の黒鉛（以下残留黒鉛と記す）があった。光沢のある薄片状蒸着黒鉛が得られた場合には、その蒸着状況は図3に模式的に示したような一般の傾向を持っていた。すなわち蒸着面に垂直方向に成長した光沢ある薄片状の小結晶群があり、さらにその下に蒸着面と平行にかなり大きな皮膜状の結晶が

図1 高周波誘導加熱炉

1: 高周波コイル, 2: 石英管, 3: 人造黒鉛サヤ, 4: 炭素布, 5: 人造黒鉛粉, 6: 人造黒鉛発熱体, 7: るつぼ

図3 黒鉛結晶の蒸着状況

図4 るつぼふたに蒸着した黒鉛

垂直方向に成長した結晶片をおおるように蒸着していた。垂直方向に成長した結晶は、一般にるつぼ側壁に近い部分ほど大きく多量に成長しており、したがって平行方向に成長した結晶の層面はふたの面に対して傾斜しており、中央部がへこんだ盆地型または単に斜面型となることが多かった。図4に蒸着黒鉛の一例を示す。このような蒸着状況はるつぼ本体とそのふたのすりあわせの気密の不均一が原因になっているのではないかと考えられたので、るつぼを逆にして、るつぼの底面に結晶を蒸着させたが、黒鉛結晶の蒸着状況はほとんど変らなかった。一方残留黒鉛はるつぼの中央部では光沢のある粒状を呈し、かなり結晶が成長していると思はれるが、るつぼ側壁付近では、光沢はなく、灰黒色の粉末状であった。

蒸着黒鉛および残留黒鉛について、自記記録式X線回折計を用いて、(006) 回折線から c 軸長 c_0 (006) を求めた。X線はニッケルフィルターを用いて K_{β} 線を除いた CuK_{α} 線を用い、スリット系は発散スリット幅 2.0 mm, 受光スリット幅 0.2 mm, 散乱スリット幅 0.5 mm, 走査速度は $1/16^{\circ}/\text{min}$ とし吸収および器械的因子によって生ずる回折角 2θ のずれは高純度シリコン粉末を内部標準として補正した。生成条件の異なる3種の試料から採取した蒸着黒鉛と残留黒鉛および高純度化されたセイロン産天然黒鉛についての測定結果を表1に示した。観測された回折線図形からの c 軸長 c_0 の測定誤差は $\pm 0.0004 \text{ \AA}$ と考えられる。各試料の c_0 値はセイロン産天然黒鉛のそれと差が認められない。

蒸着黒鉛結晶の薄片について、W対陰極による連続X線を用いてラウエ写真を撮影した。X線は結晶薄片に垂直に入射させ、ス

表 1 蒸着黒鉛および残留黒鉛の c_0 軸長 c_0

蒸着面温度 ($^{\circ}\text{C}$)	処理時間 (hr)	c_0 (006), at 15 $^{\circ}\text{C}$ ($\text{\AA}$)	
		蒸着黒鉛	残留黒鉛
2230	4	6.7078	
2290	3	6.7073	6.7073
2080	5		6.7073
高純度化セイルン産天然黒鉛		6.7071

図 5 蒸着黒鉛のラウエ写真

リットは径 1 mm のものを用いた。図 5 は蒸着面に垂直方向に成長した結晶のラウエ写真の例である。明瞭な $\{101\}\{112\}$ 面群による 6 回対称の単結晶スポットを示している。蒸着面に垂直方向の薄片は平行方向の薄片にくらべて結晶性が良好であり、 $\{101\}\{112\}$ 面群以外の高次の指数のスポットをも認めることができた。

3.2 蒸着黒鉛結晶の生成条件の検討

前節に記したような光沢のある薄片状蒸着黒鉛を再現性よくつづふた内面にうるための条件について検討した。

3.2.1 蒸着面と試料との温度差 光沢のある蒸着黒鉛をうるためには、蒸着面と試料との間に温度差が必要であった。2 に記した実験条件では蒸着面と試料との温度差は余り大きくない方が適当であった。たとえば、見掛け蒸着面温度を 2260°C と等しくし、見掛け試料温度との間に温度差をそれぞれ 40°C 、 90°C に保って熱処理した場合の蒸着状況を比較すると温度差が 40°C の場合には斜面型に光沢のある皮膜状の結晶が蒸着しているが、温度差が 90°C の場合には皮膜状の結晶は光沢のない灰黒色で全体にまがって平滑面がなかった。しかし、皮膜状の結晶の下には、いずれの場合も、光沢のある薄片状の小結晶群が蒸着面に対して垂直方向に成長しており、温度差 90°C の方は、温度差 40°C の方よりその量は多いように思われた。また逆に蒸着温度が試料温度より高い場合には、ふた内面には、まったく蒸着物を認めることができなかった。

3.2.2 るつぼ材の密度の影響 るつぼ材質もまた光沢のある蒸着黒鉛をうるための重要な因子であった。たとえば、ガス透過性のきわめて低いガラスカーボンのるつぼを用いて、人造黒鉛製るつぼと同時に発熱体内に入れて、 2220°C で 2 時間加熱すると、人造黒鉛るつぼ内にはふた内面に光沢のある皮膜状の結晶がえられ、るつぼ底部には、粉末状の残留黒鉛が認められたのに対して、ガラスカーボンのるつぼ内にはふた内面に炭化アルミニウムの蒸着物があり、さらにるつぼ底部には炭化アルミニウムが残留していた。したがって蒸着黒鉛をうるには、炭化アルミニウムが熱分解して生じたアルミニウムがるつぼ外へ取り去られる必要があり、もしるつぼ内にアルミニウムを含む蒸気が存在していると、

処理後の冷却過程で炭化アルミニウムとして凝縮するものと思われる。一方人造黒鉛製るつぼを用いても、そのあわせぶたがゆるすぎて気体が容易にるつぼ外へのがれうる場合には、ふた内面には、まったく蒸着物が認められなかった。また本実験で主として用いた押出し成型した人造黒鉛材は押出し方向とそれに垂直な 2 方向では、気体透過性に違いがあり、るつぼを作る際に、その高さ方向を押出し方向に平行とするか、あるいは直角とするかが、実験結果に強い影響を与えた。るつぼの高さ方向を押出し方向に平行とした場合、すなわち、気体透過性が最も大きいと思われる場合には少量の蒸着黒鉛があったが、逆にるつぼの高さ方向を押出し方向に直角とした場合、すなわち気体透過性が最も小さいと思われる場合は炭化アルミニウムの皮膜状の蒸着物があった。

るつぼ材質とも関連して試料炭化アルミニウムの量も、蒸着黒鉛の量およびその蒸着状況に影響を及ぼした。たとえば試料と蒸着面の見掛け温度差が約 20°C の場合に試料量が 1.0 g の場合には、蒸着状況は、斜面型あるいは盆地型を呈する光沢のある皮膜状の結晶と蒸着面にほぼ垂直な方向に成長した光沢のある薄片状の小結晶群からなっていた。試料量が 1.5 g になると、蒸着面に垂直方向に成長している小結晶群は多量で、しかも、るつぼ側壁付近では、径 5 mm 位の光沢のある平滑な薄片が得られたが、その上をおおっている皮膜状の結晶には平滑面がなかった。さらに試料量を 0.5 g、0.3 g、と少なくすると、0.5 g では、蒸着面に垂直方向に少量の蒸着黒鉛があったが、その上には皮膜状の結晶が生成しなかった 0.3 g では、ほとんど蒸着がみられなかった。

3.2.3 分解処理の際の温度と時間の影響 蒸着黒鉛を得るためには炭化アルミニウムの熱分解によって生じたアルミニウムがるつぼの外へ取り去られなければならないことは前に記した。アルミニウムの揮散速度は試料量、るつぼの大きさ、るつぼの材質にも依存するが、本実験では、加熱処理の際の各種の条件を同一として、温度と時間に伴うるつぼ全体の重量減少百分率を測定し、図 6 に示した。 Al_2C_3 組成の原料からアルミニウムがるつぼ外へ完全に揮散し去ったとすれば試料の重量減少百分率は 79% である。るつぼ自体の消耗による重量減もあるのでもるつぼ全体の

図 6 炭化アルミニウム分解処理の際の温度・時間と蒸着物との関係

■：薄片状黒鉛，▨：黒鉛と炭化アルミニウム，□：炭化アルミニウム薄片，—：炭化アルミニウム
図中の数字は重量減を示す。

重量減少百分率は、アルミニウムの揮散の程度の単なる目安にすぎない。なおるつばは電解板用人造黒鉛製でその重さは約 2.7 g である。また試料量は 1.0 g である。図 6 には、温度と時間とを変えた場合の蒸着物の種類とその性状を示す。温度が高くなるにつれて当然時間当りのアルミニウム揮発量はまし、したがってアルミニウムの揮散し去るに必要な保持時間は短くなるが、重量減がアルミニウム残量零に相当する理論量 79% 以下では冷却後のつば内に炭化アルミニウムの蒸着物がみられた。2200~2400°C の間でアルミニウムが完全に揮発し去るに必要な時間保持すれば、蒸着物として光沢のある薄片状黒鉛結晶をうることができたが、約 2200°C 以下および 2400°C 約以上では蒸着黒鉛結晶は充分成長せず、薄片状とならなかった。約 2200°C 以下では分解速度も結晶成長速度もおそく、実験時間範囲では結晶成長が充分行われなかったためであり、約 2400°C 以上では黒鉛の蒸気圧そのものが高くなり、炭素の揮発量が分解生成による蒸着量と同程度になるためではないかと思われる。

3.3 蒸着黒鉛結晶の生成機構

以上記したように、もとの試料位置からはなれたるつばふたの内面に、光沢のある薄片状の黒鉛結晶を生成させる主因子として、試料とるつばふたの内面との間に温度差が小さいこと、るつば材質の気体透過性の影響が顕著であることなどの事実が明らかとなった。従来炭化アルミニウム (Al_4C_3) についての研究は多く、炭化アルミニウムが溶解することなく、真空中では 1800°C 付近からほとんど完全に Al (蒸気) と C (固体) に分解することが知られている^{16,17)}。そして、その際には、Al (蒸気) 以外に Al_4C_3 (蒸気)、C (蒸気) は認められていない。したがって光沢のある薄片状蒸着黒鉛の生成機構として、まず Al_4C_3 がふたの内面に蒸着したのち分解して黒鉛が生成するという機構、あるいは、C (蒸気) が蒸着して生成するという機構は考え難い。一方 Chupka ら¹⁸⁾は Al_4C_3 を 2100°K に加熱し、その蒸気を質量分析することによって Al (蒸気) 1050 に対して、 Al_2C_2 (蒸気) 1 の存在を検知している。したがって、本実験でえられた蒸着黒鉛の生成機構としては以下のように考えることができよう。すなわち、試料 Al_4C_3 はるつば内の高温部において Al (蒸気) と C (固相) に分解される。そして、分解によって生成した Al (蒸気) は再び C (固相) と反応して、

Al_2C_2 (蒸気) となり、あるいは Al_4C_3 から直接、

なる反応によって Al_2C_2 (蒸気) が生成して、るつばふたの方向に流れ、ふたの内面において Al_2C_2 (蒸気) が分解して黒鉛が生成、蒸着するものと考えられよう。式 (1) のような不均一反応によってガス状化合物を生成させるために、Al (蒸気) が C (固相) と充分な時間接触することが必要であったのであろう。るつばとそのふたのすりあわせが疎であったり、るつば材質が疎である場合には Al_2C_2 の生成量が少なく、したがって蒸着黒鉛が生成しなかったと思われる。以上のように、蒸着黒鉛の生成が炭素原子が

Al_2C_2 ガスによって、化学的に輸送された結果として生成するのであるならば、 Al_4C_3 のみでなく、充分な量の Al 蒸気を生ずるようなものを原試料としても蒸着黒鉛結晶をうることができるのではないかと思われる。本研究においても、AlN と微量の Al_4C_3 の混合物を原試料として同様の実験をおこなった場合に径 5 mm 大の黒鉛単結晶をうることができた。この結果はまた、式 (1) の Al_2C_2 の生成反応において C(s) はるつばを構成している炭素でもよいことを示している。また、るつば内に試料 Al_4C_3 を入れ、試料とるつばふたとの間に厚さ約 1 mm の 2 枚の人造黒鉛の円板を間隔をあけて置き、同様に加熱処理した場合、試料に近い方の黒鉛板中央はほとんど穴があくほど薄く減り、その上の黒鉛板には中央部で特に多量の黒鉛が蒸着していた。このことは C (固相) が Al (蒸気) によって Al_2C_2 の形で輸送されていることを示していると思われる。しかし、式 (1) の Al_2C_2 の生成反応の生成エンタルピー ΔH_0° は Chupka ら¹⁸⁾によれば -33 kcal/mol であり 2000°C 以上でも、この ΔH_0 の負号が保たれるとすれば、高温ほど反応平衡は左辺に有利の方向にずれる。したがって、黒鉛の蒸着は原料部より高温部でおこりうることになる。しかるに、本実験の結果では、蒸着は見掛上低温部であるふたの内面でおこっており、逆にふたを原料よりも高温とした場合には黒鉛の蒸着が認められなかった。この点についての検討は今後にまたなければならないが、たとえば、原料部で平衡にあった Al と Al_2C_2 の蒸気圧は上部に移動するとき、Al (蒸気) の方が拡散しやすく、 Al_2C_2 よりも容易にるつば壁を通じて散逸するため平衡が破れ反応 (式 (1)) が左辺の方向に進んで C (固相) が蒸着するとして説明できるかもしれない。

Foster ら¹⁹⁾は円筒状に成型した炭化アルミニウムをアルゴン雰囲気中で熱分解させた際、試料円筒の中心にあけた穴の内面に、大きな黒鉛単結晶をえたと報告しているが、これもまた上に記したと同じ機構によって説明されよう。さらに、石井¹²⁾は α -炭化ケイ素をフロンガス気流中で加熱分解させ、ガスの通路付近に外形が六角形の黒鉛結晶をえた。他方、Badami¹¹⁾は炭化ケイ素単結晶を熱分解させた場合、残留する炭素は黒鉛単結晶となりえないことを示しており、石井¹²⁾の場合の黒鉛結晶の生成機構は、本実験で炭化アルミニウムについてえたと同様に炭素の化学輸送によって気相から蒸着生成したとして説明できるであろう。Badami ら¹⁹⁾は SiC を加熱し、その蒸気相の質量分析によって、 Si_2C 、 SiC_2 の存在を検知している。石井¹²⁾の場合には、このような Si_2C または SiC_2 による炭素の輸送のほか、フロンガスが蒸着黒鉛の生成に重要な役割をはたしていると考えられる。

本研究においては、2000°C 以上の高温を要することなど、種々の実験上の問題点もあって、なお径数ミリメートルの黒鉛単結晶しかうることができなかったが、今後、実験上の問題が順次解決することによって、さらに大きな単結晶を効率よくうることができる可能性があると考えられる。

本研究について種々の御討論、御援助いただいた、名古屋大学工学部斎藤 肇教授、高木 豊教授、中 重治教授に対し、感謝の意を表します。本研究の研究費の一部は、文部省科学研究費 (総合研究) および昭和 42 年度松永研究助成金に依った。

19) J. Drowart, G. D. Maria, M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, 29, 1015 (1958).

16) F. Fichter, G. Oosterheld, *Zeit. Elektrochem.*, 21, 50 (1915).

17) E. Baur, *Zeit. Elektrochem.*, 38, 69 (1932).

18) W. A. Chupka, J. Berkowitz, C. F. Giese, M. G. Inghram, *J. Phys. Chem.*, 62, 611 (1958).