黒鉛化の転位理論

都 竹 卓 郎*・小 林 啓 邦*

Dislocation Theory of Graphitization

By Takuro Tsuzuku and Hirokuni Kobayashi
(College of Science and Engineering, Nihon University
Kanda-Surugadai, Chiyoda-Ku, Tokyo)

It has been attempted to explain the mechanism of graphitization in terms of the dislocation theory. Eight fundamental modes of the inter-crystallite boundaries proposed, which are characterized severally by the arrays of dislocations and point imperfections.

The lateral extension of crystallites taking place even in the early stage of graphitization is attributed to the movement and consolidation of the so-called tilt boundaries which are mostly represented by the vertical alignments of edge-type dislocations. Possible driving forces of the crystallite growth are discussed, and the so-called graphitization stress caused by the interference between the anisotropically expanding crystallites is concluded to be most powerful one. Completion of tri-dimensional graphite structure at high temperatures above 2000°C is suggested to be made through the diffusion of the screw dislocation grid out of the so-called twist boundary face, which may lead to the apparent rotation of crystallites around the common c-axis. Basing on some appropriate assumptions, the driving force of the crystallite rotation computed at about 10^{10} dyne/cm², which is in same order as the graphitization stress.

Finally, some attentions are focussed on the contribution of the material flow which may be responsible for the third stage of graphitization taking place nearby 3000°C .

§ 1. 序 言

炭素の黒鉛化は結晶境界その他の格子欠陥が熱的励起によって移動、消失してゆく過程という点で、加工金属の回復および再結晶と機構上多くの類似点がある。

一方結晶境界そのものの構造については、古くは各結晶子を包絡する非晶質の film と考えられたこともあったが、その後多くの実験的検証を経て、現在では転位を主体とする厚さ数 Å 程度の遷移格子層であるという解釈——transition lattice theory——が確立せられ¹⁾、研究の重点はかような静的構造よりむしろその dynamics の適切な記述という問題の側に移りつつある。

これ等の知見を基礎として黒鉛化機構の転位論的描像を与え、既知の実験 data と対照しつつその可能性を吟味することが本稿の主要な目的である。

§ 2. 結晶境界の様式

多結晶炭素の構造は六方原子環からなる平板状結晶子の loose な堆積（いわゆる stacking layer structure）によって特徴づけられるから、その境界の基本的様式は図 1 に示すような 8 種の型——結晶子の周縁部における傾き境界（tilt boundaries）および基底面に平行な捩り境界（twist boundaries）——に帰せられる。簡単なために、以下の諸節では各欄の右下に附記した A_i , B_i , C_i , ($i = 1, 2, 3$) 等の記号を用いて記述を進めることとする。

前記の transition lattice theory によると、隣接結晶子間の方位差角の余り大きくない境界はそれぞれ転位群の特徴的な配列によって代表される。例えば

- (1) 互に平行な同符号の刃状転位から成る対称傾き境界 (；図 1 A_1 , B_1)
- (2) 2 種類以上の平行刃状転位群から成る非対称傾き境界 (；図 1 A_2 , B_2)

* 日本大学理工学部、東京都千代田区神田駿河台

図 1 多結晶炭素における結晶境界の基本的様式

(3) ラセン転位の crossed grid から成る振れ境界 (；図 1 C_1)

一方角度の大きい境界は傾き (図 1 A_3 , B_3)、振れ (同 C_3) の別を不問、すべて点欠陥 (主として空孔) から成り、結晶格子の連続性は全く遮断される。

ところでこれ等の境界を構成している転位の間隔 h は方位差角を θ 、Burgers Vector (びりベクトル) の大きさを b とすると、次式で与えられる。

$$h = \frac{b}{2} \left(\tan \frac{\theta}{2} \right)^{-1} \quad (1)$$

黒鉛の場合 $b = 2.46 \text{ \AA}$ が単位り量に当るから、これを上式に代入すると、図 2 に示すような $h-\theta$ 曲線が得られる。またもう一つの曲線は

$$a[10\bar{1}0] \rightarrow \left(\frac{a}{3} \right) [2\bar{1}\bar{1}0] + \left(\frac{a}{3} \right) [11\bar{2}0] \quad (2)$$

という形の分解反応によって生じた部分転位 ($b = 1.42 \text{ \AA}$) が境界の構成要素となっている場合の $h-\theta$ 関係を示す。この種の反応は必然的に結晶子内へ相当数の積層不整を持ち込むことになるが、その fault energy は極めて低いであろうから (；Amelinckx²⁾ の見積もりによれば 10^{-2} erg/cm^2 程度) その点必ずしも不利ではない。

むしろ平均占積率 14% 程度の菱面体構造を含むといわれる黒鉛の特徴的な polytypism の原因が、このような境界転位の分解反応に在るとも考えることが出来る。

ところで図 2 の曲線における h の値は、境界が転位によって構成されるための結晶子の critical size を方位差角 θ の関数として指定したものといえるであろう。これは先に筆者が提案した黒鉛化応力 (；結晶子の異方的熱膨張にもとづく熱応力) による転位の生成機構³⁾ において、結晶子が転位を内包するための臨界条件が歪みの度合に応じて定まったのと同じ事情である。換言すれば黒鉛化前 (焼成段階) の境界は格子の著しい屈曲があるのみで、coherency が保たれている。処理温度の上昇

図 2 黒鉛の結晶子境界における方位差角の転位間隔の関係曲線、 $h = (b/2) / \tan(\theta/2)$

と共に逐次結晶子が肥大して境界に転位壁が現われ始め、次にその移動、合体という形で成長が進んで行く。これが転位理論による黒鉛化機構の基本的な図式である。

§3. 2 次元成長

現在までに多くの著者によって提供された X 線回折の data を総括すると、結晶子径の処理温度への依存性は図 3 に示すような曲線で代表される。ここに実

△▲；石炭ピッチコークス (水島), ×；石油コークス (Jamieson-Mrozowski), ○●；カーボン・ブラック Kosmos-15, □■；同 Thermax (黒田・赤松), ◆；カーボン・ブラック Spheron-6 (Warren)。

図 3 結晶子径の処理温度による変化

線および波線はそれぞれ a 軸, c 軸方向の寸法 L_a および L_c を現わす。このような結晶子成長の駆動力 (driving force) としては、さし当り次の三つが考えられる。

- (a) 境界面を全体として縮小するように働く、一般的な界面張力。
- (b) 黒鉛化応力が境界面に沿う剪断成分を有する場合の直接的寄与 (境界面を push する。後掲第4図参照)。
- (c) 隣接結晶子間に歪 energy の差がある場合 (黒鉛化応力の不均一分布等³⁾ に起因)、一方が他方を蝕んでゆくことによって得られる間接的な力。

ところで黒鉛化の初期段階、すなわち焼成温度 (1100°C 程度) を僅かに越えた領域においては、黒鉛化応力は至って小さく、したがって結晶子成長の駆動力は主にその縁辺および底面に働く上記 (a) の界面張力によって担われるものと考えられる。この場合結合強度の異方性のために a -方向への成長が優先することは当然予想されるところで、第3図でも明らかにその傾向を看取出来る。

水島⁴⁾の推算によれば、 L_a が略 100Å に達するまでは2次元的成長が支配的であり、また別に行った筆者の試算では $L_a : L_c \approx 6 : 1$ の時に界面 energy が極小となっている。

結局この段階では a, c 両方向共先づ原子拡散による境界移動という形式で成長が initiate され、従って図1の B_3, C_3 のような点欠陥 (≒空格子点) を主な構成要素とする、むしろ方位差の大きい境界においてより多く起るものと考えられる。その方が界面 energy の利得も大きいことになる。

このような形で結晶子のゆるやかな成長が進むと、前節で述べたような事情によって小角境界に転位が導入されて来る。図1の B_1, B_2, C_1 等は2次元的延伸 (a 方向) により、また A_1, A_2 等は厚さの増大 (c 方向) に伴って形成される。

これ等のうち先づ対称傾き境界 A_1 および B_1 の転位壁は、図4 (a) に示すような方法で γ 運動を行うことが一般に期待される。この時の駆動力は前記 (b) にかかげた黒鉛化応力の剪断成分であって、その易動度は方位差角 θ の増大に伴って当然減退する。更に炭素の場合の特殊事情として、転位線が主 γ 面 (ool) 上に横たわっている A_1 型境界は易動度が高く、微小な応力によってもたやすく駆動される。従ってこの型の転位壁の形成と移動はほとんどきびずを接して起ると考えて差支えないであろう。

これに反して B_1 型境界では、転位線が (ool) と直交

する prismatic planes 上に在るために、恐らく 2000°C 近辺の黒鉛化応力が相当に高まった状態で初めて動くことが出来る。

図4 剪断応力をうけた時の転位壁の運動

一方 A_2, B_2 型のいわゆる非対称傾き境界では、2種類以上の構成転位の Burgers vectors が互に交錯する結晶面上に在るために、その移動は図4 (b) に示すような γ と上昇運動の連携という形で行われる。一般に刃状転位の上昇運動 (γ 面に直角) には格子拡散 (点欠陥の移動) を必要とするが、Diens 等⁵⁾の測定によれば 1800°C 以下では黒鉛の拡散速度はほとんど0に近いから、この方式による結晶子の成長もかなり高温度でなければ発現しにくいであろう。

以上のような経緯で小傾角境界は次第に移動、合体して少数個の大傾角境界となり、やがてその易動度の減退と駆動力の緩和によって成長の終息 (この方式による) がもたらされる。一般に soft carbons と呼ばれる原料は、六方網面が既に或る程度の予備的排列を整え終っていて、十分に多数の転位壁が合流しなければ (結晶子が十分に成長しなければ) 大傾角境界が作られない仕組みになっているものと解される。hard carbons では当初から小角境界が乏しい上に、その移動も僅かな範囲で阻まれてしまうために黒鉛化応力が諸所に累積し、堅硬ではあるが甚だ脆い材質となる。

また図2で medium carbon として rank されている熱分解 black “Thermax” は両者の中間に位するもので、その黒鉛化に伴う多面体化 (Kmetko⁶⁾, 黒田・赤松等の電子顕微鏡観察) についても、 A_1, A_2 型から A_3 型への合同の結果もたらされた polygonization として円滑に理解される。

§4. 黒鉛構造の完成

2000°C 以上のいわゆる黒鉛化の後半段階では、結晶子成長に関する諸条件は著しく好転する。すなわち黒鉛化応力は結合強度と匹敵する order まで上昇し、また境

界近辺における格子拡散も活発化する。その結果結晶子の成長速度はあらゆる方向において、またあらゆる可能な機構を通して急激に加速せられ、図3にも見られるような著しい伸展を示す。

ところでこの段階の特徴は何といっても、それまで立ちおけていた L_c の伸びがにわかに発現することであるが、その場合の捩れ境界 (図1 C_1 , C_3) の解消の仕方として次の2通りの途が可能である。

- (i) c 軸を共有しつつ任意に堆積していた結晶子の回転、配向——すなわちラセン転位の crossed grid が境界面の縁辺から次第に逸出して、 L_c が不連続 (段階的) に延伸する。
- (ii) 境界が c 軸方向に移動して (面に垂直)、 L_c の連続的成長をもたらす。

現在までの解釈は主として (i) の立場が採られ、その駆動力は黒鉛化応力等の直接的寄与に負うものとして (§2 (b) 項) しばしば説明されてきた。しかしながらそのように特殊な、また好都合な応力配置が多くの結晶子の周辺に起るといことは実際問題として期待ににくい。とすればさし当り考えられるのは (a) 項の一般的界面張力であるが、この場合に適応する機構として次のような筋書きを画くことができる；——

すなわち転位で構成される境界面の energy E は、その種別に関りなく、一般に方位差角 θ の函数として次のように現わされる。

$$E = \frac{\tau_0 b}{2} \theta (A - \ln \theta) \quad (3)$$

ここに τ_0 は転位芯 (dislocation core) の外側面に働く剪断応力、 A は芯の内側の非弾性歪によって定まる積分常数である。ところで前記 (i) の機構は、転位の逸出すなわち転位間隔 h の増大に伴って、境界面 energy E が減少してゆく過程に他ならないから、求める駆動力は

$$F = -\frac{dE}{dh} \quad (4)$$

という表式によって定義することが出来る。これに (1) 式を代入して

$$F = -\frac{2\tau_0}{\theta} \sin^2 \frac{\theta}{2} (1 + \ln \theta - A) \quad (5)$$

τ_0 は一般に剛性率の 1/10 程度であるから $\tau_0 \approx 10^{10}$ dyne/cm² とおき、また A は Van der Merve⁹⁾ によって 0.5 程度と見積もられているから、これ等を上式に入れて図5の $F-\theta$ 曲線を得る。 $\theta \approx 12^\circ$ 附近における F の最大値は黒鉛化応力と同程度で相当に大きい。低角側 ($\theta < 12^\circ$) に向っての F の急激な降下は十分に発達した結晶においても尚微小な捩れ角の境界が残存し、

図5 結晶子回転の駆動力と方位差角の関線曲線

電子顕微鏡像に *moire* 模様を生ずるという実験事実とよく符合する。また高角側へのなだらかな負勾配 ($\theta > 12^\circ$) は、この機構の適用が余り方位差角の大きい捩れ境界に対しては概して困難であることを暗示するものといえるであろう。

この種の回転は必然的に結晶子の縁辺に沿う剪断応力を誘起することになるから B_1 , B_2 , B_3 型の傾き境界の易動度も大きく影響して来る。2000°C 以上の高温では、黒鉛化応力の集中による縁辺の hooking の部分的解放も手伝って、このような方法による捩れ境界の解消が可能にしているものと考えられる。

一方 (ii) の方式すなわち境界面の垂直移動は、既に §3 でも述べたように界面張力が主な原因となって、むしろ方位差角の大きいものから先に起る (今の場合 C_3 型)。

この事情は黒鉛化の後半段階でも何等変りないばかりでなく、高温雰囲気 (>2000°C) の下で拡散が活発化するために一そう促進される。また隣接結晶子間の歪の差にもつく駆動力も、黒鉛化応力に略々比例して増大するから、両々相まって可成りの寄与を及ぼすものと期待される。

§5. 成長の限界

以上は転位および点欠陥の挙動を中心とした黒鉛化機構の概観であるが、最後に炭素原子の蒸発または表面拡散というような形で営まれる物質輸送の寄与に一応注意を払う必要がある。その直接の証拠は黒鉛のラセン的成長⁹⁾ であるが、前節までに述べた諸機構に比べて実際の黒鉛化への寄与は恐らく左程大きいものではない。

しかし乍ら他の機構による成長がほとんど終息した極限においては (もしそのような限界が存在するとすれ

ば), 残された途は物質輸送以外にはあり得ないことになる。その意味で最近野田・稲垣¹⁰⁾によって見出された黒鉛化の第3段階, すなわち 3000°C 近辺における結晶子寸法の再度の延伸は特に注目に値するものといえよう。

一方多結晶炭素の構造については, X線回折で検出されるような通常の結晶子の他に, それ等が相当数集積した, より高次の単位 (金属結晶等の mosaic よりは少し coherency の弱い) を有することが最近赤松等⁷⁾によって指摘されている。今これを domein と仮称すると, いわゆる内部気孔の多くは先づ domeins の間隙を占有し, 更に平均径数 Å 程度の微細孔に分岐して, 各 domein の内部 (すなわち結晶子の間隙) に横たわるものと考えられる。

これらの細孔は §3, §4 で述べた転位壁の移動, 消散に伴う結晶子の屈曲, 変位 (例えば図 4) に対して或程度の余積を提供し, 相互の干渉にもとづく応力を適当に解放する効果をもたらすと共に, 一方またいわゆる growth front の前進を其処で切断する役割をも併せ演ずることになる。

以上の結果から, 境界移動 (回転も含めて) の形式による成長は domein と同程度の寸法, 換言すれば各 domein が極少数個の結晶子 (理想的には 1 個) によって構成された状態によって限界づけられることになり, 野田・稲垣のいわゆる黒鉛化の第3段階は, このような限界寸法を超える成長が, 残された唯一の機構すなわち物質輸送を通して遂行される過程とみなすことが出来る。この場合 domein の内外をつらぬく気孔の存在が大きな寄与を及ぼす (例えば気孔壁に添う表面拡散等) ことも当然予想にかたくない。またこの限界寸法の大小は原料炭素質の黒鉛化性の良否, すなわち soft, hard の類別を定める criterion としても極めて重要なものである。

§6. 結 語

以上は転位理論の立場から見た黒鉛化機構の概観であるが, その内容を再び整理してみると, 先づ多結晶炭素において存在し得る結晶境界の基本的様式を定め, 次に高温処理に伴うそれ等の挙動を imperfections の解消過程として動力学的 (尚多分に定性的ではあるが) に記述したものと云えるであろう。

これを図式的に表示すると

[①焼成炭素] $\xrightarrow{\sim 1100^{\circ}\text{C}}$ [②大傾角境界の垂直移動 (緩徐な成長)] $\longrightarrow$ [③境界転位の導入] $\longrightarrow$ [④傾き境界転位壁の移動, 合体; 2 次元的成長] $\longrightarrow$ [⑤傾れ境界転位 grid の解消 (回転, 垂直移動) による黒鉛構造の完成] $\longrightarrow$ [⑥物質輸送 (拡散, 蒸発) による最終的成長]。

従来慣用されて来た区分法に対応せしめると, ①~④が第1段階, ⑤が第2段階, ⑥が第3段階ということになる。

これ等は未だ一応の試論であるが, これまでの大抵みな解釈から一歩進んで, 黒鉛化の個々の道程が如何に営まれるかを具体的な scheme によって説明し, 今後のより定量的な解明の基礎づけを行った点が一つの成果といえるであろう。またそのような解明は黒鉛格子内の転位の力学的特性を詳しく調べてゆけば (異方性を考慮して) 左程困難ではないと考えられる。

文 献

- 1) D. McLeon; *Grain Boundaries in Metals*, Oxford Univ. Press. (1957) Chap. I.
- 2) P. Delavignette and S. Amelinckx; *J. App. Phys.* **31**, (1960) p. 1691.
- 3) Takuro Tsuzuku; *J. Phys. Soc. Japan*, **15** (1960) 1373.
- 4) 水島三知; 東海電極技報, **17** (1956) p. 1.
- 5) M. H. Feldman, M. V. Geeddel, G. J. Dienes and W. Gossen; *J. App. Phys.* **23** (1952), p. 120.
- 6) E. A. Kmetko; *Proc. 1st and 2nd Carbon Conf., Univ. of Buffalo*. (1956), p. 21.
- 7) H. Kuroda and H. Akamatsu; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32** (1959), p. 142.
- 8) J.H. van der Merve; *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **A 63** (1950), p. 616.
- 9) T. Tsuzuku; *Proc. 3rd Carbon Conf., Pergamon Press*. (1959), p. 433.
- 10) 野田稲吉・稲垣道夫; 学振資料 117-60-A-1 (1959).

(15/2(61) 受付)