パイロカーボンと天然黒鉛による異方性小角 X 線散乱

松 山 英 太 郎*

Anisotropic small-angle scattering of X-rays from
a natural graphite and pyrolytic carbons

By Eitaro Matuyama

(Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Ube)

The pyrolytic carbons have been prepared by pyrolysing benzene vapor mixed with nitrogen or argon in an atmospheric pressure at 1600°C. The samples used in this study are as-deposited pyrolytic carbons, pyrolytic carbons heat-treated at 2200°C in vacuum and a pressed disk of Madagascar graphite having high degree of preferential orientation. After the heat-treatment, the sizes of crystallite determined from the line-width of 0002 line have increased by about three times, while the degrees of preferential orientation have decreased to some extent.

The patterns of small-angle scattering were obtained by using pin-hole collimating system. When the layer in the specimen is parallel to the incident X-rays, the patterns are elongated to the direction normal to the layer and shortest in the direction parallel to the layer. In the case of graphite the asymmetry is especially large. When the layer is normal to the X-rays, circular patterns are obtained and further it has been found that the radial intensity distribution in such a pattern is equal to the intensity distribution along the minimum radius of the asymmetrical pattern of the same specimen. The result obtained is accounted for by assuming plate-like particles.

1. 緒 言

低温で炭化したカーボンには完全結晶の0002線の位置から中心に向かって拡がる連続的な強いX線散乱がある。熱処理温度を高くするに従ってこの連続散乱は中心に向かって徐々に後退し、ついに小角散乱と称する範囲にはいってしまう。こういう変化は他の物質に見られない特長である。従ってカーボンは代表的な小角散乱物質であり、その研究も少なくない¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。なかでもカーボン・ブラックに関するものが多い。その主な理由は、小角散乱理論によると粒子が孤立しているときに限り散乱強度の角度分布について明確な関係式がえられ、相互に接近している場合には粒子からの散乱波の間に起こる干渉効果が単純でないところにあると思われる。

結晶が発達して黒鉛になると異方性の極度に大きい結晶であるから非対称的な小角散乱が見られるであろう。しかし今までレイヨン、ラミーなどの有機繊維、石綿などの無機繊維や加工された金属に関する研究に相当するものはないようである。最近では異方性パイロカーボンが注目されているので、¹³⁾これに関する実験を報告する。

2. 試 料

パイロカーボンは外径 8 mm、内径 4 mm のアークカーボン管上にベンゼン蒸気を熱分解して作った。この抵抗加熱管は内径 113 mm の水冷ジャケットを有する黄銅槽の中央に水平に取り付けられており、所要電流は 100 ~ 200 A である。槽内を排気して真空とし、またガスを流すことができる。ベンゼン蒸気は 1 気圧の窒素またはアルゴンに混ぜて送り、これらの不活性ガスは恒温水槽中にあるガラスビンにはいつているベンゼン液中を気泡

* 山口大学工学部、応用物理学教室

となって上昇する間に蒸気で飽和される。水槽温度は 30°C 気流速度は 100~200 ml/min であった。析出面の温度は直角方向から光高温計で測定したが、ガス中に浮遊するススのために正確な値はえられていない。この実験に用いた試料は 1600°C で 4 時間の分解で作り厚さは約 1 mm である。

Fig. 1 Photo-micrograph of pyrolytic carbon (55 X) : Upper photo, as deposited in nitrogen ; Lower photo, as deposited in argon.

この直断面の顕微鏡構造を Fig. 1 に示す。この写真は試料の片側より偏光光線をあて、検光板を通じて撮影しており倍率は 55 である。試料の表面はダイヤモンド・ペーストで研磨しエッチはしていない。この構造は偏光子と検光子の位置によってかなり見掛けが変わる。上段の写真は窒素ガス使用の場合であってススキのような成長構造を示しているけれども、この様に見せるには偏光子と検光子を比較的小さい角度範囲に調節するを要し、これからはずれると柱状に近い構造に見える。下段の写真はアルゴンガス使用の場合であって、なるべく上図の構造に近くなるように偏光を調節したが、この繊維構造は多少乱れている。

最近 Coffin⁸⁾ はパイロカーボンの成長構造が熱分解される表面の凹凸や、この上または中間層上に発生する核の分布状態によって如何に変化するかを研究してい

る。これによると加熱面上の大きい球状の核粒子からは、大きく開いて放物線状に成長し、表面の小凹凸からは頂角の小さい円錐状となって成長する。下段の写真を注意すると、中央部には下端の小塊状突起より放物線状に出る成長構造が見られる。この様な形は今までに発表された写真によく見かけるから、ここには繊維構造を強調したものを示しておく。このような構造の相違は破面を肉眼で見ただけでも分かる。上の写真の試料には細かい縦の線条が見えた。熱分解するときにはガス中にススが発生して黒い煙となって上昇する。この大きい塊(かたまり)が加熱面に付着すると成長が乱れる。この煙はアルゴンの方が濃い。構造の違いはこれが主な原因になって起こっていると思う。

最近 Richards⁹⁾ は既製の粉末 X 線カメラに特殊のフィルム・カセットをつけてパイロカーボンの結晶配向を調べている。このカセットは入射する X 線束を軸とする円筒になっており、フィルムを展開すると回折環は直線となる。筆者は直径 24 cm の粉末カメラの試料の直後に頂角 60° の円錐形カセットを軸を X 線と一致させておき 0002 線の写真をとった。このフィルムは展開すると回折線は半円形となる。試料はパイロカーボン殻より切り出して厚さ 1 mm の角棒として用いた。この面は殻の表面に平行と直角となっている。これをカメラの試料台の上に軸を合せて取り付け、回転させてその表面を閃角の方向とした。回折線の黒さを円弧にそって測り、強度に直した後に次の Bacon の式¹⁰⁾ によって円弧上の角 γ を微結晶の底面と熱分解面との間の角 ϕ に直した。

$$\cos \phi = \cos^2 74.5^\circ - \sin^2 74.5^\circ \sin \gamma$$

この式中の数字は $\text{CoK}\alpha$ 線の閃角に関する値である。その結果が Fig. 2 に示してある。中央における強度は規格化して 10 としてある。曲線 1, 2, 3, 4 は、いずれもパイロカーボンであってそれぞれ、アルゴン気中で分解後真空中 2200°C で 30 分熱処理したもの (AHT), アルゴン気中で熱分解したままのもの (A), 窒素ガス中熱分解後真空中 2200°C で 30 分熱処理したもの (NHT), および窒素ガス中で熱分解したままのもの (N) である。これらの山形の曲線の熱処理前後における幅を比較すると、熱処理によって少し広がっており、配向度が多少悪くなったことを示している。0002 線の幅はこの処理によって約 1/3 に減少し結晶粒子は約 3 倍に成長している。また比重は 1.4 より 2 に増して試料片は収縮によって曲がる。この変化の際に結晶粒子にはそれぞれ多少の回転があり配向が乱れるのであろう。この配向曲線を最近 Klein と Holland¹¹⁾ が Reytheon 社の製品についてえたものと比較すると配向性はかなり悪い。この製品は

Fig. 2 Degree of preferred orientation :

- 1 AHT, deposited in argon at 1600°C and heat-treated at 2200°C ;
- 2 A , as deposited ;
- 3 NHT, deposited in nitrogen at 1600°C and heat-treated at 2200°C ;
- 4 N , as deposited ;
- 5 MAD, pressed Madagascar graphite.

1700~2300°C において 10 mmHg の低圧でメタンガスを分解したものであって、高温と低圧のために配向性が良い。Fig. 2 曲線 5 (MAD) は圧縮した天然黒鉛板の配向であって、この試料は50メッシュのマダガスカル黒鉛を直径 6 mm のプランジャに 4 トンの力を加えて接着剤を用いずに厚さ 1 mm の板としたものである。配向性は非常によくパイロカーボンとは比較にならない。

3. 小 角 散 乱

使用したX線カメラは自作の装置であって目的によって各部の取り換えや調節ができる。スリットの場合には試料の直前に厚さ 1 mm のタングステン板のナイフエッジを置いて第2スリットとする。この開きは分光器のスリットのように調節ができる。ピンホールの場合にはタングステン板に円錐形の穴をあけたものを用いる。この実験では穴の直径は 0.5 mm とした。第1スリットと試料および試料と写真フィルムの間隔は、この実験ではそれぞれ 32 cm および 18 cm であった。フィルムは平板または電磁的に回転して露出部をかえることができる直径 33mm の円筒上に取り付けた。この実験にはフィルターした $CcK\alpha$ 線だけを使った。

Fig. 3 はこの写真の一部であって、ピンホール使用のものだけが示してある。右列下段は直進線のストップを除いてとった写真で第2ピンホールの像であって、散乱線の像はこの大きさだけばけている。右列上段の写真は窒素ガス中の分解物であって層面の位置は水平になっている。この散乱は水平方向に小さく上下方向に大きい。右列中段の写真では層面が入射X線に直角であって散乱は対称的になっている。この二つの写真は、露出その他の条件がなるべく等しくなるように取ってあり濃度の比較ができる。他のパイロカーボンの写真もこれに似

Fig. 3 Patterns of the small-angle scattering :

Left side 3 photos, pressed graphite ;
Right side 2 photos, as deposited in nitrogen, The patterns are elongated to the direction normal to the layer, and circular when the layer is normal to incident X-rays.

ているから一例をもって代表させておく。

Fig. 3 左列は圧着した天然黒鉛であって、上段の写真では層の方向は水平に、中段の写真では上下に向いており、下段の写真では層は入射X線に直角である。小角散乱においても天然黒鉛板の異方性は非常に大きい。中段の写真の上下のとがった散乱像を中心のまわりに45°ほど右および左に振らせると右列上段のパイロカーボンの写真に近いものとなる。この回転角はFig. 2の配向曲線の幅に近く、これによって天然黒鉛とパイロカーボンの小角散乱の関係が理解できる。

散乱角と強度との関係を整理して Fig. 4 に示す。この図では縦に強度の対数、横に Bragg 角の2倍がとってある。これらの曲線は重なりを避けて見やすくするために適当に上下にずらしてあって、相互の比較は矢で連

Fig. 4 Log intensity as a function of scattering angle for CoK α : Thick lines, X-rays impinge parallel to the layer and scattered at right angle to the layer; Thin lines, scattered parallel to the layer; Broken lines, X-rays impinge normal to the layer.

結した曲線間にだけ可能である。なお太い実線は層と直角方向の散乱すなわち **Fig. 3** の写真における散乱極大方向の分布であり、細い実線はこれに直交する散乱極小方向の分布である。また破線は層が入射X線に直角で散乱が対称的なときの分布である。この図の5組の曲線 1 AHT, 2 A, 3 NHT, 4 N, 5 MAD はそれぞれ **Fig. 2** の曲線に対応する。

まず熱処理効果について調べる。0002線の幅から求めた結晶粒は、3倍に成長しているにもかかわらず **Fig. 4** ではその影響は少なく、熱処理前後で曲線の勾配はあまり変わらない。

Guinier の散乱強度の式によると、

$$\log_e I = -h^2 R^2 / 3$$

ここに I は散乱X線強度、 R は粒子の回転半径、 $h = 4\pi\theta/\lambda$ ここに θ と λ は普通の意味である。**Fig. 4** の曲線はどれも多少曲のており $\log I$ 対 h^2 のプロットにす

ると曲率は大きくなる。これは粒子が一樣でないことと異なる粒子の散乱線の間に干渉があることが原因である。いま形式的にこの式を用いて 2θ が 1° より小さい範囲と 2° より大きい範囲とに分けて、それぞれ R の値を計算すると **Table 1** のようになる。

Table 1

Curve	R in $2\theta > 1^\circ$	R in $2\theta > 2^\circ$
1 AHT	28 A	12 A
2 A	27 A	10 A
3 NHT	30 A	13 A
4 N	40 A	12 A
5 MAD	70 A	57 A

アルゴン気中分解のものでは、熱処理によって回転半径は角の小さい部分においても大きい部分においても少し大きくなっている。しかし窒素の場合には熱処理によって回転半径は角の大きい部分では大きく、小さい部分では小さくなっている。要するにこの散乱角の範囲では平均すると一定の傾向は出ておらない。Akamatu と Kuroda¹⁾の研究によると、カーボン・ブラックを 2500°C で熱処理すると小角散乱による回転半径は小さくなり、この散乱に寄与する粒子がこわれたことを示している。しかし石油コークスを 1850°C で熱処理すると小角散乱による粒子は大きくなる。0002線による粒子はいずれの場合でも、より高温の処理によって大きくなり石油コークスでは小角散乱からの値と一致している。彼等の結果と比較してみると、ここに作ったパイロカーボンはカーボン・ブラックに性質が似ている。これはいずれも気体の熱分解生成物であるから似ている点があっても不思議ではない。

終りに散乱の異方性を調べてみよう。**Fig. 4** の矢で結んだ5組の曲線では細い実線と破線は重なっているか、または接近している。すなわちX線が層に直角に入射する場合の対称的散乱は、X線が層に平行にあたった場合の非対称的散乱における層に平行方向の散乱にほぼ等しい。この事実は **Fig. 3** の写真からでも分かる。左列の中段と下段の写真を比較すると左右の幅が等しい。また右列の上段と中段の写真でもこの様になっている。

この結果を説明するために天然黒鉛でもパイロカーボンでも小角散乱にあずかる粒子は円板状をしており、ほぼ平行に配向して相互の配置には規則性がないと考えよう。そうするとX線がこの板に直角にあたったときの散乱についても、板に平行にあたったときのその面の方向の散乱についても板の直径が粒子の大きさとなるから散

乱角は等しくなる。しかし板面に平行にあたって、その面の直角方向に散乱する線に対しては板の厚さが粒子の大きさとなるから散乱角は前の場合より大きくなる。板が不規則な形をしていても、あらゆる方位に偏りなく向いておれば平均としては同じ結果になるであろう。

この種の散乱は層構造をもつ粘土鉱物にも起こるにちがいない。Hofmann と Nemetschek¹²⁾ は繊維状と板状の電子顕微鏡構造をもつ鉱物の小角散乱の写真を発表しており、その中には **Fig. 2** の天然黒鉛の非対称的散乱図に非常によく似たものがある。しかし板状構造を有するものについて直角方向からとった写真はない。

4. 要 約

1 気圧の窒素とアルゴンをキャリア・ガスとしてベンゼンを 1600°C で熱分解した。析出したままのものと、真空中 2200°C で処理したものについて X 線散乱を調べた。これと比較するためにマダガスカル天然黒鉛を圧着して作った配向性の大きい試料を用いた。大角散乱域における 0002 線の幅から求めたパイロカーボン結晶粒子は、この熱処理によって約 3 倍に成長したが配向度は少し悪くなっている。小角散乱域の強度分布からみた粒子の大きさは熱処理によってあまり変っていない。

異方性を調べるために小角 X 線カメラには直径 0.5 mm のピンホールを用いた。X 線が層に直角に入射すると散乱像は対称的で円となる。層に平行に入射すると像は非対称的で散乱角は層に直角な方向に大きく、平行方向には小さい。この小さい方向の散乱は、層に直角に X 線をあてた場合の散乱角に一致する。この結果は板状の

粒子が平行に配向している構造を考えると理解できる。

文 献

- 1) H. Akamatu and H. Kuroda, Proc. Third Carbon Conf., Pergamon Press, 1959, p. 381.
- 2) B. E. Warren, Proc. Fourth Carbon Carbon Conf., Pergamon Press, 1960, p. 351.
- 3) H. Brusset, Compt. rend., 225, 1002 (1947).
- 4) H. Brussent, B. LeRat, M. Mikki, Ann. Chim., 9, 477 (1954).
- 5) J. Biscoe and B. E. Warren, J. Appl. phys., 13, 364 (1942).
- 6) H. M. Barton, Jr. and R. Brill, J. Appl. phys., 21, 783 (1950).
- 7) R. E. Franklin, Proc. Roy. Soc. A, 209, 196 (1951).
- 8) I. F. Coffin, J. Amer. Cer. Soc., 47, 473 (1964).
- 9) B. P. Richards, J. Sci. Instr., 41, 649 (1964).
- 10) G. E. Bacon, J. Appl. Chem., 6, 477 (1956).
- 11) C. A. Klein, and M. G. Holland, Phys. Rev., 136, A 575 (1964).
- 12) U. Hofmann, Th. Nemetschek, Kolloid Z., 130, 83 (1953).
- 13) R. H. Bragg, M. L. Hammond and J. C. Robinson, Nature, 200, 555 (1963).

(昭40.10.13受理)

正 誤 表

炭素 43 号 p. 24~31 活性炭層による吸着の破過

頁 表	紙	行 16	誤	正 労働衛生研究所
24		著 者 名	松村芳美	松村芳美*
"		英文表題	gases	Gases
"		欄 外		*労働衛生研究所
25		右 9	条の件 h	条件の h
"		Table 1	残留吸着量	残留吸着量
27		(Table 2 中の 4 列, 8 行	4.5 cm	4.5 mm
29		右 24	範囲では	範囲では
31		左 10	τ (小文字)	T (大文字)