高 圧 下 黒 鉛 化

稲垣 道夫*

(昭和61年10月27日受理)

Graphitization under High Pressure

Michio Inagaki

Materials Science, Toyohashi University of Technology
Tempaku-cho, Toyohashi 440, Japan

The graphitization behaviour under high pressures (mostly 0.5 GPa) is reviewed by showing the experimental results on various carbons. The changes in crystal structure, microscopic texture and macroscopic texture in the carbons heat-treated under high pressures, and also the effect of preliminary treatment of the samples on the high pressure graphitization are shown. The graphitization mechanism is discussed on the basis of these experimental results.

KEYWORDS: High Pressure, Graphitization, Composite Profile, Densification

1. はじめに

各種炭素材の黒鉛化については、多くの観点から、そして多くの手段を用いて研究・考察が行われてきた。それらの結果は、原料とする炭素材によってその黒鉛化性がほとんど決まっており、易黒鉛化性と、難黒鉛化性とに大きく分けうることを示している¹⁾。また、この黒鉛化性の大きく異なる2種の炭素材では、その網面の配向などの微細組織が大きく異なることが高分解能電子顕微鏡観察によって示され、炭素材料工学におけるその重要性が指摘された²⁾。この微細組織の多様性が各種の炭素材料を生みだしており、その新しい分類法が提案されている^{3), 4)}。

一方、我々の身近にある有機物のなかで、それらを炭素化して易黒鉛化性炭素を与え得るものは、極めて限られた数しかなく、わずかにピッチ、ポリ塩化ビニルなどを挙げうるにすぎない。ほとんどの樹脂、高分子物質が、硬くて、網面の配向が全くない難黒鉛化性の炭素材を与

える。そこで、いったん難黒鉛化性となった炭素材を、その後の高温処理の段階で黒鉛化させる手段を開発する必要がある。

炭素材の黒鉛化が高い圧力下で急速かつ低温で進むことが、Noda & Kato⁵⁾によって、1 GPa (約1万気圧) 下で初めて示された。その後、我々はコークス類をはじめガラス状炭素など数多くの炭素材について0.5 GPa 下での黒鉛化挙動を詳細に調べ、黒鉛化に対する圧力の効果を明らかにした^{6) - 35)}。

最近、炭素材料の製造においても、ホットプレスやHIPによる焼結が試みられるようになってきた。その際の圧力は、本論文で取り扱う0.5 GPaほど高くはないが、常圧下(あるいは減圧下)での黒鉛化挙動あるいは0.5 GPa 高圧下でのそれと比較、対比して考察することが必要となろう。また、炭素/炭素複合材の製造過程でも炭素繊維とマトリックス炭素界面での応力蓄積が重要な役割をはたす場合も多く、これも高圧下黒鉛化と対比して議論される。

そこで、0.5 GPa 付近の高圧下での各種炭素材の黒鉛化挙動に関する我々の研究結果を総合的にまとめて、こ

* 豊橋技術科学大学・物質工学系：〒440 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

こに示した。

2. 実験

2.1 装置と操作

高圧下での加熱処理には高速度鋼(SKH-4A)製の単純ピストン・シリンダー型装置(シリンダー外径130 mm, 高さ80 mm)を用いた。圧力室内の配置をFig. 1に示した。圧力媒体としては、パイロフィライト(a)を、

Fig. 1 Cell arrangement for high pressure graphitization.

a) pyrophyllite, b) steel plate, c) graphite plate, d) pyrophyllite plate, e) graphite plate, f) sample powder, g) graphite heater, h) boron nitride.

発熱体(g)としては3000°C付近に充分加熱処理された人造黒鉛を用いた。試料部分(f)での温度勾配を小さくするために、発熱体内部にパイロフィライトの板(d)を挿入した。これはまた電気絶縁の役割も果している。さらに、高温での黒鉛発熱体(g)および黒鉛円板(e)とパイロフィライトとの反応を避けるために、その間に窒化ホウ素のスリーブ(h)および円板(i)を設けた。軟鋼板(b)は、硬い高速度鋼製ピストンと黒鉛円板(c)との良好な電氣的接触が得られるように置かれたものである。

加熱は上下ピストンを通して電流を流すことによって行った。ピストンとシリンダーの間の電気絶縁にはマイラーとアスベストをはり合わせた厚さ0.2 mmの通称コンボジットペーパーと呼ばれるものを使用した。高圧下1800°C以上での加熱処理を行うと、中心に近い部分のマイラーが変色するが、電気絶縁は充分保つことができた。試料の温度は、実験試料中に熱電対を挿入することができないので、あらかじめ作った温度—入力電力曲線

を用いて入力電力から決定した。この温度—入力電力曲線は1200°C以下ではクロメル—アルメル熱電対を模擬試料中に直接挿入し、0.5 GPa加圧下で求め、1200°C以上はその関係を外挿して求めた⁷⁾。なお、この外挿は白金の融点(0.5 GPa下)を測定することによって確かめた。また、Fig. 1の黒鉛発熱体に沿って温度分布が存在するが、試料部分では中心と端の部分で約10%の差であり、それが後に述べるX線回折線図形が複合図形となる原因ではないことが確かめられている⁸⁾。

圧力補正は、Fig. 1の試料部分(f)に充填したNH₄Fの0.37 GPa, KNO₃の0.36 GPaさらにAgIの0.30 GPaでの相転移にともなう体積減少を室温で検出することによって行った^{7), 37)}。本装置および圧力室配置での圧力損失(油圧とピストン断面積から計算される圧力と試料部分に実際にかかっている圧力との差)は非常に小さく約3%であった。試料にかかっている圧力は静水圧ではなく、加圧軸方向がそれと直角な方向に比べて非常に大きく、一軸性加圧であると考えられる。

2.2 実験試料

実験に供した試料について、その原料および調製法の概要、粒度、さらにその試料を用いた原論文の番号およびその内容をTable 1にまとめた。

試料は、常圧下加熱処理において易黒鉛化性を示し、面配向に近い組織を有するもの、難黒鉛化性で無配向組織を有するもの、点配向組織を有するもの、および軸配向組織を有するものの4つのグループに大別できる^{3), 4)}。それぞれを常圧下で加熱処理したもの、または粉碎したものなども用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 構造変化

Fig. 2にポリ塩化ビニル炭(PV-7)の常圧下および0.5 GPa加圧下加熱処理にともなう004回折線図形の変化を示した⁶⁾。Fig. 2a)から常圧下では004回折線は徐々に高角側に移動し、鋭くなる均一黒鉛化過程(homogeneous graphitization process), すなわち、1つの結晶子の中にランダムに黒鉛の規則的積層が生じていくことを示している。これに対して、0.3 GPa以上の高圧下では、Fig. 2b)のように、004回折線図形は53.5°付近(平均面間隔 $\bar{d}_{002} \approx 0.343$ nm)のピークと、54.6°付近($\bar{d}_{002} \approx 0.336$ nm)のピークが共存し、温度の上昇あるいは保持時間の延長とともにこの54.6°のピークが成長する。これは常圧下での過程(均一黒鉛化)との対比で不均一黒鉛化過程(heterogeneous graphitization process)と呼ぶことができる¹⁸⁾。この複合図形は、黒鉛化が1つ1つの結晶子全体として乱層構造から黒鉛構

Table 1 Samples used for high pressure graphitization.

Sample	Sample Code	Raw Materials, Preparation Method	Particle Size (μm)	References (Experimental)
Polyvinylchloride Coke	PV-7	polyvinylchloride, 680°C	40 ~ 70	6 (X-ray), 11 (X-ray), 13 (X-ray), 16 (orientation), 23 (density, SEM), 32 ($\Delta\rho/\rho$)
	PV-15	PV-7, 1500°C		12 (X-ray)
	PV-17	PV-7, 1700°C		12 (X-ray)
	PV-20	PV-7, 2000°C		12 (X-ray)
Pitch Coke	PC	Pitch coke, graphitized	40 ~ 70	27 (density, pore volume)
Graphitized Fine Powder	POCO	Fine powder (POCO), graphitized	≤ 5	23 (density)
Carbon Fiber	PAN	PAN-based carbon fiber, ca. 1300°C	40 ~ 70 long ≈ 10 in dia.	23 (density)
Fluid Coke	Fluid	fluid coke, as-recieved	100 ~ 200	21 (X-ray, SEM, POM)
	Fluid-P	fluid coke, pulverized	40 ~ 70	21 (X-ray, SEM, POM)
Gilsonite Coke	Gilso	gilsonite coke, pulverized	40 ~ 70	17 (X-ray, POM, orientation)
Mesocarbon Microbeads	MM-C	coal tar pitch, 430°C & 2200°C		26 (X-ray)
	MM-P	asphalt, 430°C & 2200°C		
	MM-M	coal tar pitch, 430°C & 2200°C		
	MM-PC	asphalt, as-recieved & 2200°C		
Carbon Black	Black	thermal black, as-recieved	≈ 0.3	15 (X-ray)
Phenol Resin Char	PH-7	phenol resin, 700°C	40 ~ 70	9 (X-ray), 10 (ESR), 14 (POM), 16 (orientation), 18 (POM), 23 (density)
	PH-15	PH-7, 1500°C		12 (X-ray)
	PH-20	PH-7, 2000°C		12 (X-ray)
Carbon Beads	CB-S-10	carbon beads, 1000°C	≤ 20	19 (X-ray, SEM, density)
	CB-S-15	carbon beads, 1500°C	40 ~ 70	24 (X-ray, orientation)
	CB-L-10	carbon beads, 1000°C		24 (X-ray, orientation), 25 (SEM, POM)
	CB-L-20	carbon beads, 2000°C		24 (X-ray, orientation), 25 (SEM, POM)
Glass-like Carbon	GC-10	glassy carbon, ca. 1300°C	40 ~ 70	33 (X-ray, POM)
	GC-S	glassy carbon sphere, ca. 1300°C	40 ~ 70	24 (X-ray, orientation), 28 (HREM)
Sugar Coke	Sugar	purified sugar, 700°C	40 ~ 70	31 (HREM)
TS-carbon	TS	phenol + nickelocene, 1600°C	40 ~ 70	20 (X-ray)
Coal	Anth	anthracite	40 ~ 70	29 (X-ray)
	Coal	sub-bituminous coal		29 (X-ray)

7 & 8 (experimental techniques), 22 (carbon black/coke composite), 30 (review paper)
34 (density, various samples), 35 (orientation, various samples)

造へ変化することによって進行していることを示している。54.6°のピークに対応する構造成分は黒鉛構造成分G、さらに53.5°のピークに対応する構造成分は乱層構造成分Tと呼ばれる。

Fig. 3は観測002および004回折線図形をこの2種の成分図形に分離したのち、それぞれの平均面間隔および図形下の面積比から求めた黒鉛成分の相対割合を処理温度の関数として示したものである⁶⁾。この結果から高压下の構造変化は、大きく二つの段階に分けることができ

る。すなわち、平均面間隔がほぼ0.343 nmにまで減少する第一段階と、0.343 nmの乱層構造成分と、0.336 nmの黒鉛構造成分が共存する第二段階であり、第二段階で乱層構造成分から黒鉛構造成分への飛躍的な変換が起こり、黒鉛構造成分が増加する。その意味ではここでの第二段階が黒鉛化段階である。黒鉛化過程が2段階に分かれることは、従来の常圧下での易黒鉛化性炭素の黒鉛化にともなう構造パラメーターおよび物性変化をまとめた結果として指摘されており³⁸⁾、その第一段階から第二

Fig. 2 Changes in 004 diffraction profile of the polyvinylchloride coke (PV-7) with heat treatment temperature.
a) under normal pressure, b) under the pressure of 0.5 GPa.

段階への移行が、その平均面間隔 $\bar{d}_{002}$ が 0.343~0.342 nm 付近で起こることともよい対応を示している。 $\bar{d}_{002}$ が 0.343 nm を越えた第二段階での構造変化の機構が、常圧下と圧力下では異なると予想される。この第二段階での黒鉛成分の生成についての速度論的研究から、0.5 GPa 加圧下での黒鉛化の活性化エネルギーは 80~120 kcal/mol。活性化体積は -7~-9 cc/mol と測定された⁶⁾。

圧力の黒鉛化促進効果は無配向組織をもつ炭素につい

てさらに顕著に現われる。Fig. 4 にグラッシーカーボンの 0.5 GPa 加圧下における 002 回折線図形の変化を示した²⁴⁾。難黒鉛化性炭素特有の非常にブロードなバンドから、1600°C 以上で突然 26.5° ($\bar{d}_{002} \approx 0.336$ nm) 付近の非常に鋭い回折線に変化することが知られる。この黒鉛化は非常に急激で Fig. 2b) に示したような明確な複合図形が認められていない。しかし、フェノール樹脂

Fig. 4 Change in 002 diffraction profile of the glass-like carbon (GC-10) with heat treatment temperature under 0.5 GPa.

Fig. 3 Changes in interlayer spacing $\bar{d}_{002}$ and content of graphite component with heat treatment temperature (HTT) under 0.5 GPa.

Holding time ●: 3 min. ▲: 5 min. ○: 10 min. ■: 20 min. □: 60 min.

炭についての処理温度、処理時間を変えた実験⁹⁾から、黒鉛化の中間段階での002回折線図形は非対称となり、黒鉛構造成分以外に、乱層構造成分の存在を考えると妥当であることが知られた。これらの無配向組織をもつ炭素において生成する乱層構造成分は、配向組織をもつ炭素において生成するそれ(Fig.2)に比べて、非常にブロードであり、結晶子も小さく、多くの構造歪を内蔵している。したがって、シャープな図形をもつ黒鉛構造成分のみが目立ち、非対称性としての乱層構造成分の存在が認められるにすぎない。

無配向組織を有する多種類の炭素(フェノール樹脂炭、カーボンビーズ、砂糖炭など)は、いずれも0.5 GPaの高圧下で、1500~1600°Cで急激に黒鉛に変化し、特に1700°C以上では、ほぼ100%黒鉛構造に変化する^{9), 19), 24), 25), 31)}。

高圧下加熱処理した炭素材中に構造を異にする2種の粒子が存在していることが電子線回折によって示されている⁶⁾。1つの粒子は黒鉛結晶と同一の六方対称の電子線回折パターンを示す粒子であり、広がったリングから成る回折パターンを示すもう一種の粒子と共存している。これら2種の粒子は、X線粉末図形において認められる黒鉛構造成分と乱層構造成分と対応している。

電子スピン共鳴(ESR)スペクトルにおいて、X線回折線の複合図形化と対応して、鋭い吸収ピーク線とブロードな吸収ピーク線の共存が認められ、加熱処理温度、時間の増加とともにブロードピークの相対的強度が増加する¹⁰⁾。鋭いピークは局在化スピン中心に、ブロードピークは非局在化スピン中心に由来するもので、特に後者は黒鉛構造成分中の自由電子に由来するものと考えられる。このように ESR スペクトルも2種のピークの重なりとして観測されることは、それぞれのスピン中心が motional mixing することなく、互に或る大きさの領域内に存在していることを意味している。このことは、X線回折線図形が複合図形となること、電子顕微鏡下で構造を異にする2種の粒子が認められたことと対応している。

高圧下加熱処理によって得られた焼結体の磁気抵抗の磁場依存性は特異な形を示す。これが黒鉛構造をもつ粒子と乱層構造をもつ粒子とが共存しているためであることが、高温処理した熱分解黒鉛と低温処理のコークス成型体を直列接続したモデル試料を用いて実験的に示されている³²⁾。

3.2 微細組織変化

高圧下で加熱処理した炭素の微細組織変化を解明するため高分解能電子顕微鏡技術を使った詳細な検討をグラッシーカーボン、砂糖炭などの無配向組織炭素類につい

Fig. 5 Electron micrographs of the glass-like carbon (GC-10) heat-treated under 0.5 GPa.

1300°C-treated:

bright field (a) and 002 dark-field(b),

1600°C-treated:

bright-field (c), 002 dark-field with different aperture positions on 002 ring (d and f) and 10 dark-field (e), with a scheme of the particle.

1700°C-treated:

bright-field (g) and 11 dark-field with aperture position on 11 ring (h).

て行った^{28), 31)}。グラッシーカーボンについての電子顕微鏡下での明視野像および暗視野像を Fig. 5 にまとめて示した²⁸⁾。

原料試料および 0.5 GPa 高圧下で 1000°C 付近まで加熱処理した試料は、いずれもほぼ 1 nm 程度の輝点が均一に分布した 002 暗視野像を示す。しかし、高圧下 1100°C 以上に加熱処理した試料中では、002 輝点が部分的に集合した領域が認められる。これは六角網面が一方に配向していることを意味している。Fig. 5a) および b) はこのたうな配向部分が、どのように発生するかを示すものと考えられる。円弧状の破面に平行に六角網面が配向していることが、種々の角度での 002 暗視野像観察からわかる。原料粒子が互いに接触した部分で応力集中が起こり、そこから異方性領域が発生したのと考えられる。Fig. 5a, b) は配向のごく初期段階を表わしており、さらに処理温度が上昇すると、応力集中部分からはがれ落ちたと思われる部分が数多く観察されるようになり、その大きさも急激に成長してゆく。この観察結果は後に述べる偏光顕微鏡観察と対応している。

Fig. 5c) から f) は、1600°C 処理試料について観察したもので、002 暗視野像で多面体粒子の外周が光り、11 暗視野像で中心部分が光ることから、六角網平面で外周をとり囲まれた中空粒子が生成しているものと考えられる。このような粒子は顕微鏡下のいたるところで観察され、原料試料と同じ等方性の微細構造をもつものに対する割合は 1300°C 処理ではほぼ半分であるが、1600°C 処理後にはほとんどがこのような異方性中空粒子、あるいはそれが壊れて生じたと思われる薄片状の粒子となってしまう、むしろ等方性領域を認めることが困難となる。これらの中空粒子は応力集中点で網面が配向した結果として生じたものと考えられる。これらの粒子の壁を構成している六角網平面は平坦で、かなりの枚数が平行に積み重なっているが規則性はなく、乱層構造である。

このように 1600°C までに生成した乱層構造をもつ中空粒子は、1700°C 以上で突然黒鉛構造に変化し、Fig. 5g) および h) に例を示したように数百 nm にわたる広い範囲で、均一のモアレ模様を示すような大きな黒鉛結晶に成長する。この段階では最早これら黒鉛結晶は中空粒子ではない。Fig. 4 に示した X 線回折線図形の変化との比較から、1700°C 前後での急激な黒鉛化の進行についての X 線粉末法と電子顕微鏡観察の結果とはよく対応している。

高圧下加熱処理にともなう同様の微細構造変化がカーボンビーズおよび高純度の砂糖炭³¹⁾についても認められた。

3.3 組織変化

Fig. 6 はカーボンビーズを高圧下で種々の温度で加熱処理したのち、生成焼結体の加圧軸と平行な断面を偏光下で観察した結果である²⁵⁾。

Fig. 6 Optical micrographs of the glass-like carbon spheres (CB-S-10) heat-treated under 0.5 GPa. Under cross nichol, cross-section parallel to compression.

ほぼ均一な粒径をもつカーボンビーズは光学的に等方性である。しかし、これを 0.5 GPa 下で 1300°C 以上に加熱すると、光学的に異方性をもつ領域が発生し、それが処理温度の上昇とともに増加して、1600°C 以上で全体が異方性となる。Fig. 6a) から、1300°C 付近で発生する異方性領域は、主として球形粒子の接触点から発生していることがわかる。このような接触点では応力集中が起こっていると考えられ、しかも加圧が一軸方向から

なされる傾向が強く、集中した応力の向きが加圧方向と平行となっている集中点(接触点)から異方性領域が発生している。そして、その異方性領域が等方性領域を侵食するように成長している(Fig. 6b))。この観察結果は前述の高分解能電子顕微鏡による観察結果(Fig. 5)と現象論的ではあるがよく一致しており、異方性領域の発生が網面の配向に原因していることを示している。このような粒の接触点での異方性領域の発生は、グラッシーカーボン・スフェアー²⁴⁾でも観察される。

接触点から発生する網面の配向は、偏光顕微鏡下での試料の回転に伴う消光位の変化および多色性の観察から、接触点に集中した応力に対して網面を垂直とするように生じていることが明らかにされた³³⁾。この結果は、前述の電子顕微鏡下での002暗視野像の観察結果と一致している。

Chard ら³⁹⁾は、ガラス状炭素粉末をアイソスタティックプレスを用いて50MPa前後の圧力下で2650°Cに加熱すると、光学的に異方性の領域が不規則な形をした粒同志の接触点で発生することを指摘している。

グラッシーカーボンの丸棒を人造黒鉛粉末中に埋めて高圧下加熱処理すると、網面の発達した人造黒鉛粉末で圧力が吸収され、グラッシーカーボンに充分の応力集中が生ぜず、全く黒鉛化を示さない。これに対して、丸棒

を同種のグラッシーカーボン粉末に埋めて高圧下加熱処理すると、粉末粒子と接触した部分から異方性領域が発生し、黒鉛化する³³⁾。このことは、0.5GPa高圧下で黒鉛化が生じるためには応力集中が必須であることを示している。

3.4 黒鉛化機構

X線回折線図形における複合図形は木炭などについて常圧下加熱処理でも古くから認められ、多相黒鉛化と呼ばれている⁴⁰⁾。X線回折線図形が何本かのピークに分離することは、X線の干渉性散乱にあずかりうる領域よりも大きい拡がりをもつ2種以上の構造が共存することを意味しており、X線的に構造上不均一であるといえる。このような不均一が高圧下黒鉛化では、粒子同志の接触点で応力集中が生じ、その応力を緩和するためにより整った比体積の小さい黒鉛構造へ変化するために生じているといえる。

高圧下で種々の炭素材を種々の温度に加熱処理した試料の構造および組織を観察した結果から、炭素材の高圧下での黒鉛化挙動はTable 2にまとめたような段階に分けることができよう。高圧下1100°C以上で応力集中点から優先的に網面の配向した領域に変わり、まず全体が網面で外周を取り囲まれ乱層構造をもつ中空粒子となる。この段階は、002および004回折線が徐々に高角側にシ

Table 2 Graphitization behaviour of carbon under high pressure.

Heat Treatment Temp.	1000°C		1500°C	
Technique				
X-ray powder diffraction	broad 002 diffraction line gradual decrease in $\bar{d}_{002}$		broad 002 line (T-component) $\bar{d}_{002} = 0.343 \text{ nm}$ sharp 002 line (G-component) $\bar{d}_{002} = 0.336 \text{ nm}$	sharp 002 line $\bar{d}_{002} = 0.336 \text{ nm}$
Polarized-light microscopy	isotropic	formation of anisotropic areas	gradual increase of anisotropic areas	anisotropic
Electron microscopy	random orientation	formation of the parts locally oriented	gradual increase in oriented parts formation and increase of hollow particles	three-dimensional graphite
Model of microtexture
Step of structure change	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> the first step (pre-graphitization) </div> <div style="font-size: 2em;">→</div> <div style="text-align: center;"> the second step (graphitization) </div> </div>			

フトし、平均面間隔が0.343 nmまで減少する第一段階である。つづいて、この中空粒子が高温高圧下でつぶされて黒鉛結晶に変化するのが第二段階である。この段階では、変化が粒子毎に起こり、その粒子の組織、形状、置かれた状況によって、黒鉛構造への変化が起こる温度、圧力に少しづつ差が生じるものと考えられる。無配向組織をもつ炭素材では、小さな基本網面が配向していないために均質であり、第一段階で生じた中空粒子の形や状態に差が少ないと考えられる。しかも1600°C以下で生成した中空粒子が小さく、多くの欠陥を含んでおり、乱層構造成分の図形が、結晶性の良好な黒鉛構造成分のそれに比べ、非常にブロードで弱く、回折線図形としては認め難いほどである。したがって、これらの中空粒子は1600~1700°Cで急激に黒鉛構造へと変化するものであろう (Fig. 4)。これに対して、ポリ塩化ビニル炭PV-7などは面配向に近い組織を持っており、このような異方性粒子が高圧下に置かれた場合、その粒子の加圧軸に対する方向などによって応力集中の度合も異なり、そのために第一段階の変化で生じる中空粒子の形や状況にも幾分の差があると予想される。したがって Fig. 2b) にみられるように複合図形を示しながらの構造変化が認められたものであろう。さらに高い圧力下 (1 GPa 下) ではその差は無視しうるほどになって、急激に黒鉛化が進む⁵⁾と考えられる。

高圧下加熱処理によって複合図形を示す試料は、常圧下で2500°Cまで加熱処理すると、高圧下不均一黒鉛化過程で黒鉛構造成分に変化しなかった部分 (すなわち乱層構造成分) のみが徐々に高角側にシフトする均一黒鉛化過程を示す¹²⁾。この結果は、高圧下黒鉛化によって生成した黒鉛構造成分が種子となって常圧下で黒鉛化を促進することは望み得ず、第二段階での構造変化にも加圧の必要があることを示している。

Fig. 7 には、ポリ塩化ビニル炭の高圧下加熱処理によって得られた成型体から細い棒を切り出し、加圧軸 ($\phi = 0$) に対する各種角度で求められる004回折線図形を測定した結果である¹⁷⁾。角度 ϕ が高くなるとともに黒鉛成分量が大きくなる傾向は処理温度を高めるとともに弱くなる。このことは低温では加圧軸に平行となった網面をもつ粒子 (すなわち $\phi = 90^\circ$) が優先的に黒鉛構造に変化していることを示している。

高圧下における不均一黒鉛化過程は水分の存在によって加速されることが実験的に確かめられた¹³⁾。しかし、不均一黒鉛化過程そのものが水分に原因しているのではなく、前記のような粒子接触部での応力集中に起因していることは明らかである。

Fig. 7 004 diffraction profiles of the polyvinylchloride coke (PV-7) sintered at 1540°C under 0.5 GPa with different rotation angles to compressing direction.

3.5 前処理の影響

配向組織をもつ炭素類の高圧下黒鉛化挙動は、非常にバラエティーに富んでおり、常圧下での前もっての加熱処理および組織の影響を強く受ける。例えば、POCO社製の超微粉末はすでに高温加熱処理をうけているのでその平均面間隔 d_{002} は0.3374 nmであり、0.5 GPa高圧下で2000°Cまで加熱しても全く構造変化を示さない²³⁾。またフェノール樹脂にニッケロセンを添加し、1600°Cまで加熱・炭素化して得られる炭素はTSカーボンと呼ばれ、すでに大きく発達した網面をもつにもかかわらず、常圧下高温処理では全く黒鉛化しない⁴¹⁾。これを0.5 GPa下で2000°Cまで加熱処理しても全くといってよいほど構造変化を示さない²⁰⁾。

メソフェーズ小球体 (メソカーボン・マイクロビーズ) は、原料ピッチの種類によって高圧下黒鉛化挙動は若干異なるが、たとえば Fig. 8a) に示すように乱層構造成分が高温まで残っており、100%黒鉛化し得ない²⁶⁾。しかもこのマイクロビーズを常圧下で2200°Cに予め加熱処理したものは、Fig. 8b) に示したように高圧下では高温で極少量の黒鉛成分が生成するのみでほとんど変化を示さない。各種の石油コークスを0.5 GPa加圧下で加熱処理した結果でも、そのコークスの種類によって黒鉛成分の生成割合は種々あり、ポリ塩化ビニル炭で示される挙動 (Fig. 2b) とマイクロビーズで示される挙動 (Fig. 8b) の間の広い範囲にわたっている。ギルソナイトコークスおよびフリュードコークスは、球状粒子から成るコークスであるが、これらも0.5 GPa下ではほとんど黒鉛

Fig. 8 Changes of 004 diffraction profile of the mesocarbon microbeads (MM-C) with heat treatment temperature.

a) as-separated at 430°C, b) pre-heat-treated at 2000°C.

化しない^{17),24)}。これらの粒子は特徴的な内部組織をもっており、これらの粒子を微粉末にしても高压下で黒鉛化しないことは、0.1~0.2mmの大きさの粒子のスケールでの組織ではなく、さらにミクロな局所的な組織が黒鉛化に対して重要な影響をもっていることを示している。これらの結果を各種試料についての平均面間隔 $\bar{d}_{002}$ を高压下加熱処理温度HTTの関数としてプロットすること (Fig. 9a) によって示した³⁰⁾。

これに対して、無配向組織をもつ炭素類では、あらかじめ常圧下で高温に加熱処理しても、高压下黒鉛化挙動には大きな変化がない²⁴⁾。ただ、非常に高温(2700°C以上)に加熱処理したカーボンビーズについて、0.5 GPa下黒鉛化がより高温で起こることが観測された。これら無配向組織をもつ炭素材について Fig. 9b) に Fig. 9a) と同様に $\bar{d}_{002}$ をHTTの関数としてプロッ

トした。高压下黒鉛化がいずれの試料でも急激に進行することがわかる。

これらの前処理の影響は、その微細組織と関連して、Table 2 に示した高压下での黒鉛化機構と対応させて議論しうる。無配向組織をもつ炭素は常圧下での3000°C近

Fig. 9 Changes of interlayer spacing $\bar{d}_{002}$ with heat treatment temperature (HTT) under 0.5 GPa.

a) carbons with oriented textures, b) carbons with random orientation.

い高温まで加熱処理することによって配向の方式が局部的に点配向に近づくといっても、それはわずかでしかなく、しかも結晶子の成長もわずかでしかない。したがって、高圧下黒鉛化過程で中間相として生成する中空粒子は小さく、その形・状況に大きなバラツキを生じることがないと考えてよく、原料炭素の種類によらず黒鉛化が急激に進行する。これに対して、配向組織をもつ炭素、たとえば面配向をもつコークスでは常圧下での加熱処理によって配向度も改良されるうえ、結晶子の成長も著しい。なお、面配向組織が充分発達したもの、たとえばPOCO 微粉末あるいは熱分解炭素などでは、粒子同志での接触点での応力がその異方性のために散逸され、応力集中が充分に生じないことも考えられる。したがって、高圧下で生成する中間相に大きな分布が生じ、0.5 GPa 下で充分な応力集中を生じ得ない粒子もあって、黒鉛構造となり得ないものさえ生じるものであろう。

3.6 集合組織変化

0.5 GPa 加圧下で加熱処理すると、前記のように構造・組織の変換を起こすと同時に、焼結も起こって、粘結剤を全く使用せず成型体を作りうる。多くの炭素試料についての加熱処理温度にともなう嵩密度の変化の様子を、原料の微細組織（配向組織か無配向組織か）およびその前処理の温度が1500°C 以下であるか、以上であるかの四つのグループに分けて Fig. 10 にまとめた^{30), 34)}。

Fig. 10 Changes of bulk density of sintered blocks with heat treatment temperature under 0.5 GPa.

前処理温度が1500°C 以下の炭素試料はいずれも、なお多くの揮発分を含んでいるために、高圧下加熱処理に

よっても嵩密度を上げることは難しい。全体として配向組織をもつ炭素材の方がより高い嵩密度をもつのは、その微細構造の違いからすでに原料粒で嵩密度に差があることによるものであろう。これに対して、無配向組織をもつ炭素をあらかじめ1500°C 以上に加熱処理した試料では、1600~1700°C で著しい緻密化を示し、1.8~1.9 g/cm³ の嵩密度に急激に増加する。この急増と黒鉛化の進行とはよい対応を示している。配向組織をもつ炭素を1500°C 以上に前加熱処理した試料については、原料自体がすでにかなりの密度となっているため、低温でも比較的高い嵩密度1.8~1.9 g/cm³ を示し、温度の上昇とともに増加して2.0~2.2 g/cm³ の高い値にまで達する。

高圧下での焼結、高密度化の過程を走査型電子顕微鏡によって観察した。Fig. 11 にカーボンビーズを0.5 GPa 下で種々の温度に加熱処理して得た焼結体の破断面を一連の写真として示した²⁵⁾。1300~1400°C の処理によ

Fig. 11 Scanning electron micrographs of sintered blocks of the carbon beads (CB-S-10) under 0.5 GPa.

a) 1300°C, b) 1400°C, c) 1600°C, d) 1800°C.

ては、まだ粒子間の接合は認められないが、粒子表面に特徴的なサボテン状の突起物が多数生じる(a)。この突起物は粒子同志が接触していたと思われる所には生成しておらず、空隙であったところに生じており、試料からのなんらかの揮発物の発生と関連があるように思われる。1400°C ではこのような突起物が粒の境界を埋める形になって、一見、粒子が多面体化したかのように見える(b)。1600°C 以上では粒子間に明らかな頸部が生成し、また

粒子表面は荒れた状態になる(c)。この温度付近での組織変化は、その黒鉛化とよく対応しており、1500°C以下では粒子表面がサボテン状突起物と平坦な面で特徴づけられるとすれば、1600°C以上では粒子同志の接合(頸部の生成)と粒子表面の柔かな感じが特徴といえよう。1800°Cでは粒子間の頸部がよく発達して太くなっており、薄片状や針状の微細な粒子が生じている(d)。グラッシーカーボン・スフェアについても類似の結果を得た²⁴⁾。

高圧下黒鉛化後も、原試料の特徴的な形状が残されている場合も多い。Fig. 12は炭素繊維とフリュードコークスの1800°C処理物のSEM写真である^{21), 23)}。フリュードコークスの場合は黒鉛化が部分的にしか進まず、偏光顕微鏡下でもその特徴的な組織がはっきりと認められた。

高圧下で得た焼結体中の集合組織を、その結晶子の選

Fig. 12 Scanning electron micrographs of sintered blocks under 0.5 GPa.

a) carbon fibers (PAN), 1800°C-treated,
b) fluid coke (fluid), 1800°C-treated.

Fig. 14 Changes in orientation degree $I(90^\circ)$ of sintered blocks with heat treatment temperature (HTT) under 0.5 GPa.

択的配向の様子から検討した³⁵⁾。Fig. 13に配向関数の例を示した。角度 ϕ は面法線が加圧軸と並行の場合を零ととってある。各配向関数はほぼ類似の形をしているので、ここでは $\phi = 90^\circ$ における値 $I(90^\circ)$ を配向度の指標として用いることとし、Fig. 14に $I(90^\circ)$ と処理温度の関係を示した。 $I(90^\circ)$ の値が小さいほど配向関数は鋭く、選択的配向が強いことを示している。

Fig. 13 Orientation functions in the blocks sintered under 0.5 GPa. at 2000°C for 1 hour.

ポリ塩化ビニル炭は高い配向度をもっており、しかもそれは処理温度にほとんど依存しない。これは面配向をもつ扁平粒子が充填した際にすでに配向しているためと考えられる。これに対して、粒子が非常に細かいPOCO

微粉末では、充填の際に粒子が配向する傾向がより小さく、焼結体中の配向度はより低い。フェノール樹脂炭とグラッシーカーボンは同じ挙動を示す。カーボンビーズの場合も比較的高い $I(90^\circ)$ を示すが、処理温度とともに減少して、フェノール樹脂炭に近づく。これら無配向組織をもつ炭素類の場合は、前に記したように高圧下での黒鉛化は粒子同志が接触した応力集中点から起こり、黒鉛構造が成長するため、この発生点より均一に分布しており、生成黒鉛結晶子が加圧軸に垂直に配向する

度合は全体としてより低い。これに対して、2000°Cに予備処理したカーボンビーズやグラッシーカーボン・スフェアのI(90°)は際立って大きく、配向度が著しく小さく等方性である。

4. おわりに

熱分解炭素をアンニリングによって高配向性黒鉛とするには約40 MPa加圧下、3000°C以上の温度に加熱することが必要である(HOPGの製造)⁴²⁾。この圧力を本研究のように0.5 GPaとしても、より低温で黒鉛化させることには成功していない。これは基本網面がすでによく配向し、応力集中が生じ難いためであると考えられる。また、PAN系の炭素繊維を40 mg/filamentの荷重下(ほぼ5 MPaに相当)で、2700°Cに加熱処理することによって、網面の配向を改良し黒鉛化を進め、黒鉛リボンとすることができると報告されている⁴³⁾。また、炭素繊維/グラッシーカーボン複合材において常圧下での高温処理によって炭素繊維をとり巻くマトリックス・グラッシーカーボンが黒鉛化する現象が認められた³⁶⁾。これはグラッシーカーボン生成時の著しい収縮が炭素繊維によって妨げられることによる境界面での応力の発生に原因すると推論され、モデル実験など^{44), 45)}から、その応力が数百 MPaに達すると推定されている。

これらの結果と本研究の結果とを比較すると、圧力の印加のし方、発生原因はいろいろであるが、応力が関与していることでは共通しており、応力黒鉛化(stress graphitization)と呼ぶことができよう。しかし、それぞれの場合で黒鉛化の生じる温度範囲がかなり異なっている。今後、より低圧でのホットプレス焼結などの結果とも合せて、応力の黒鉛化に対する役割を明らかにしていく必要がある。また、本研究結果は、炭素材において、いったん生成した構造、組織を大きく変えるためには、0.5 GPa(5000気圧)にも達する圧力を必要とすることを示しており、炭素材そのものの生成、すなわち炭素化過程、の制御の重要性を示唆しているともいえる。

ここにまとめた一連の研究は、野田稲吉先生(名古屋大学名誉教授)の御指導の下に始められたものであり、中重治先生(名古屋大学教授)ならびに斎藤肇先生(現豊田工業大学教授)はじめ引用文献中に記載した多くの方々の御協力のもとで行われたものであることを記し、感謝の意を表したい。本研究の前半は神谷寛一氏(現三重大学教授)の学位論文として行われ、その後を稲垣が引き継いだものである。

引用文献

- 1) 炭素材料学会編, “改訂 炭素材料入門”(1982)
- 2) A. Oberlin, G. Terriere and J. L. Boulmier, 炭素 **1975** [No. 80] 29; [No. 82] 153
- 3) 稲垣道夫, 炭素 **1985** [No. 122] 114
- 4) 稲垣道夫, “炭素材料工学”(1985) 日刊工業新聞社
- 5) T. Noda and H. Kato, *Carbon* **3** (1965) 289
- 6) T. Noda, K. Kamiya and M. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41** (1968) 485
- 7) 稲垣道夫, 神谷寛一, 野田稲吉, 工化誌 **71** (1968) 652
- 8) 稲垣道夫, 神谷寛一, 野田稲吉, 工化誌 **71** (1968) 812
- 9) K. Kamiya, M. Mizutani, T. Noda and M. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41** (1968) 2169
- 10) K. Kamiya, S. Yugo, M. Inagaki, H. Saito and T. Tsuzuku, *ibid* **41** (1968) 2782
- 11) K. Kamiya, M. Inagaki and H. Saito, *ibid* **42** (1969) 1425
- 12) K. Kamiya, M. Inagaki, H. Saito and T. Noda, *ibid* **43** (1970) 926
- 13) K. Kamiya and M. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44** (1971) 1712
- 14) K. Kamiya, M. Inagaki and T. Noda, *Carbon* **9** (1971) 287
- 15) S. Hayashi, K. Kamiya, S. Naka and M. Inagaki, *High Temp.-High Press.* **3** (1971) 355
- 16) K. Kamiya, T. Noda, M. Inagaki and H. Saito, *J. Mat. Sci.* **7** (1972) 1244
- 17) 稲垣道夫, 玉井洋三, 中 重治, 炭素 **1973** [No. 75] 118
- 18) K. Kamiya, M. Inagaki and T. Noda, *High Temp.-High Press.* **5** (1973) 331
- 19) M. Inagaki, Y. Tamai, S. Naka and K. Kamiya, *Ceram. Bull.* **2** (1973) 856
- 20) 稲垣道夫, 炭素 **1974** [No. 79] 116
- 21) M. Inagaki, Y. Tamai, S. Naka and K. Kamiya, *Carbon* **12** (1974) 639
- 22) M. Inagaki, S. Hayashi and S. Naka, *High-Temp.-High Press.* **6** (1974) 485
- 23) 稲垣道夫, 中 重治, 粉体および粉末冶金 **22** (1975) 87
- 24) M. Inagaki and S. Naka, *J. Mat. Sci.* **10** (1975) 814
- 25) M. Inagaki, K. Horii and S. Naka, *Carbon* **13** (1975) 97

- 26) M. Inagaki, Y. Tamai, S. Naka, Y. Yamada and H. Honda, *Carbon* **14** (1976) 203
- 27) 稲垣道夫, 三輪義弘, 炭素 **1976** [No. 85] 69
- 28) M. Inagaki, A. Oberlin and S. de Fonton, *High Temp.-High Press.* **9** (1977) 453
- 29) M. Inagaki, T. Itoh and S. Naka, *Fuel* **58** (1979) 741
- 30) 稲垣道夫, 圧力技術 **17** (1979) 34
- 31) S. de Fonton, A. Oberlin and M. Inagaki, *J. Mat. Sci.* **5** (1980) 909
- 32) Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, A. Ono, M. Inagaki and K. Kamiya, *Carbon* **18** (1980) 427
- 33) K. Kamiya and M. Inagaki, *Carbon* **19** (1981) 45
- 34) 稲垣道夫, 窯協誌 **89** (1981) 236
- 35) 稲垣道夫, *ibid* **90** (1982) 516
- 36) Y. Hishiyama, M. Inagaki, S. Kimura and S. Yamada, *Carbon* **12** (1974) 249
- 37) 稲垣道夫, 平野真一, 斎藤 肇, 窯協誌 **76** (1968) 264
- 38) M. Inagaki, A. Oberlin and T. Noda, 炭素 **1975** [No. 81] 68
- 39) W. C. Chard, R. D. Reiswig, L. S. Levinson and T. D. Baker, *Carbon* **6** (1968) 950
- 40) 稲垣道夫, 神谷寛一, 炭素 **1972** [No. 71] 135
- 41) M. Inagaki and A. Oberlin, 炭素 **1979** [No. 97] 66
- 42) A. Moor, "Chemistry and Physics of Carbon" Vol. 9 (1973) p. 69
- 43) 菱山幸宥, 山田恵彦, 炭素 **1974** [No. 77] 55
- 44) M. Inagaki and K. Kamiya, *Carbon* **11** (1973) 429
- 45) 木村脩七, 安田榮一, 田中英彦, 山田恵彦, 窯協誌 **83** (1975) 122

学振117委員会第193回提出資料

学振117委員会第193回会議が昭和62年2月6日(金), 7日(土)に学士会館において開催された。各分科会には下記の資料が提出され, 活発な討論がなされた。

117-193-A-1 炭素小球体の粒径制御——仕込量の影響—— (北大工) 横野哲朗ほか (北大工) 横野哲朗ほか 117-193-A-2 各種ニードルコークス原料の最適炭化条件 (九大生研) 持田 勲ほか 117-193-A-3 微細な炭素繊維を密生させた炭素体による炭素/炭素複合体の試作 (長崎大工) 江頭 誠ほか 117-193-A-4 r線照射澱粉・関連物質の炭素化と表面構造 (京都府大) 細川健次ほか	117-193-B-1 「人造黒鉛の格子定数および結晶子の大きさ測定法」における強度補正係数および結晶子の大きさ測定法の数式化とコンピュータ処理 (公資研) 白石 稔ほか 117-193-C-1 炭素繊維の熱膨張係数と配向関数 (東工大) 安田榮一ほか 117-193-C-2 東海炉の炉心黒鉛構造物の照射挙動 (原研) 松尾秀人ほか 117-193-C-3 黒鉛の空气中高温加熱試験とチェルノブイル炉における黒鉛挙動について (原研) 奥 達雄ほか