広角および小角 X 線散乱による 炭素繊維の構造評価

塩谷正俊・高久 明

(平成元年 3 月 20 日受理)

Characterization of the Structure of Carbon Fibers by Wide-Angle and Small-Angle X-ray Scatterings

M. Shioya and A. Takaku

Department of Organic and Polymeric Materials,
Tokyo Institute of Technology
O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan.

A characteristic feature of carbon fiber structure is that the fibers comprise the preferentially oriented carbon-layer stacks and the needle-like microvoids oriented nearly parallel to the fiber axis. In order to study the anisotropic nature of the carbon fiber structure by the X-ray measurement, it is necessary to carry out the measurement on a unidirectionally aligned fiber bundle. For this purpose, it is inappropriate to apply the Bragg, Scherrer, and Warren equations for wide-angle X-ray diffraction and the currently used theories for the small-angle X-ray scattering of isotropic bodies. The present authors have developed previously the methods enabling one to analyse the wide- and small-angle X-ray scatterings from a carbon fiber bundle. In this paper, these methods, together with a convenient method determining the primary beam power by using air scattering, are concisely summarized to facilitate their practical application, and are discussed in relation to the Bragg, Scherrer, and Warren equations. By the proposed methods, the structural parameters characterizing the stacks of carbon layers, such as lattice constants, stacking regularity, sizes, orientation and volume fraction are evaluated from the wide-angle X-ray diffraction intensity distribution, and the characteristic parameters of microvoids, such as cross-sectional sizes, volume fraction, number per unit cross-sectional area of the fiber, inter-void spacing, variation in electron density, cross-sectional size distribution and cross-sectional shape are evaluated from the small-angle X-ray scattering intensity distribution.

KEYWORDS: Carbon fiber, Small-angle X-ray scattering, Wide-angle X-ray diffraction, Crystallite parameter, Microvoid

1. 緒 言

炭素繊維の構造の最も際立った特徴は、巨大な 2 次元炭素網面が積層した結晶子が高度に配向していること、

および繊維内部に針状のミクロボイドが多数存在していることである。通常の黒鉛結晶は、炭素網面が規則的に

東京工業大学・有機材料工学科：〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

積層して、六方晶系の結晶構造を形成している。これに対し、有機物を比較的低温で処理して得た炭素材料は、炭素網面が網面と平行方向にランダムに乱れて積層した乱層構造を形成している。炭素網面の積層の規則性は、炭素材料の出発原料の構造ならびに焼成条件に依存して決まる^{1)~3)}。炭素繊維を含め多くの炭素材料は、一般に黒鉛構造と乱層炭素構造の中間の状態にあるといえる。

黒鉛のように規則的な結晶格子の構造は、広角X線回折強度分布にBragg およびScherrer の式を適用して評価される。一方、乱層炭素による広角X線回折を解析するには、無配向試料についてはWarrenの式⁴⁾、結晶子が選択配向している場合にはGuentert とCvikevich⁵⁾、Ruland とTompa^{6), 7)}らの方法がある。この他に、高度に黒鉛化された炭素材料の構造評価法として、種々の有用な手法が考案されている^{8), 9)}。しかし、これらの方法において設定されている炭素網面の積層の規則性および結晶子の選択配向に関する仮定は、炭素繊維については一般的には成立しないために、便宜上、繊維を粉砕して得た粉末試料を用いてX線測定を行う等の方法がとられている。炭素繊維の構造を適切に評価するためには、積層の規則性および選択配向を同時に考慮した評価方法を確立し、繊維状試料に対してX線測定を行うことが必要である。

炭素繊維のマイクロボイドは、小角X線散乱像に生じる赤道方向のストリークを解析することにより評価される。従来広く用いられている散乱理論に従うと、小角X線散乱強度分布から粒子やボイドの比内部表面積、慣性半径、相関距離を推定することができる¹⁰⁾。しかし、これらの理論は散乱体が等方的に分散していることを仮定しているために、炭素繊維の小角X線散乱に直ちに適用することができず、ここでも粉末試料が測定に供されている。また、従来の散乱理論の多くはピンホール・コリメーションを施した入射X線に関するものであり、ピンホールおよびスリットのいずれのコリメーションにも対応できる散乱理論を確立することが望まれる。

X線散乱強度分布から構造要素の体積分率を推定するためには、入射X線強度を測定する必要がある。入射X線強度の測定方法には、回転ディスクセクタや金属箔等で入射X線強度を減衰させる方法、標準物質を用いる方法^{11)~15)}等が考案されている。これらの方法はX線の単色化や標準物質の調製に手間がかかるため、より簡便に入射X線強度を推定する方法を確立する必要がある。

著者らはこれらの問題点を解決するために、積層の規則性および選択配向を考慮した結晶子の評価方法^{16), 17)}、ピンホールおよびスリットのいずれコリメーションにも適用し得る繊維状試料内のマイクロボイドの評価方法^{18), 19)}、

ならびに空気散乱から簡便に入射X線強度を測定する方法¹⁸⁾を考案した。本論文は、炭素繊維の構造評価の便宜を図るために、これらの方法を実際の測定に即した形でまとめ、さらにBragg, Scherrer, Warren の式との比較を行ったものである。なお、ここで提案する方法は、炭素繊維に限らず他の炭素材料や層状分子から成る物質、多孔質材料に応用可能である。

2. 結 晶 子

2.1 パラメータの定義

炭素繊維の結晶子は、黒鉛と類似の構造の炭素網面が平行に積層したものである。このような結晶子の構造は、以下に示す構造パラメータによって評価される。

d_{hk}	: 炭素網面内の (hk) 面間隔
$c/2$	: 隣接炭素網面の平均間隔
σ_{ab}	: 炭素網面の積層の乱れの網面方向の標準偏差
σ_c	: 隣接炭素網面の間隔の分布の標準偏差
τ_c	: 隣接炭素網面の間隔の分布の非対称度
$R(h,k,l)$	: 規則性パラメータ
$\zeta(h,k,l)$	: 非対称性パラメータ
$L_{a }$	: 繊維軸と平行方向の炭素網面のサイズ
$L_{a\perp}$	: 繊維軸と垂直方向の炭素網面のサイズ
L_c	: 炭素網面の積層厚
ξ	: 炭素網面の面法線と繊維軸のなす角
$P(\xi)$	: 配向分布関数
ξ^p	: $P(\xi)$ のピークを与える ξ
$\Delta\xi$	: $P(\xi)$ の半価幅
f	: 実用配向度
v_c	: 結晶子の体積分率

これらの内の多くは一般的に用いられているパラメータであるが、積層の規則性に関するパラメータは著者らによって導入されたものであって、以下のように定義される。

黒鉛結晶は、炭素網面がいわゆるABAB型の規則的なずれをもって積層したものである。この結晶の広角X線回折像には、 $00l$ 反射と多くの hkl 反射が現れる。これと比較して炭素繊維の広角X線回折像では、 hkl 反射の数が著しく少ないか、あるいは $h k 0$ 反射以外の hkl 反射は現れない。後者の場合の $h k 0$ 反射は hk 反射とも呼ばれている。このことは、炭素繊維の結晶子を構成する炭素網面が、Hosemannの第2種の乱れに従って大きく乱れて積層していることを示唆している。すなわち、隣接する炭素網面の原点を結ぶベクトル $\vec{x}$ が、黒鉛結晶の場合の原点間のベクトルを中心として、ある分布関数 $D(\vec{x})$ に従って分布していると考えられる。このような

乱れを含む格子からの広角X線回折強度は、Hosemannのパラクリスタル格子因子を用いて表現され、この因子はさらに $D(\vec{x})$ のフーリエ変換の関数として与えられる。 $D(\vec{x})$ のフーリエ変換は一般に複素数であるので、これを2つの実数パラメータ、すなわち規則性パラメータ R ならびに非対称性パラメータ ζ によって次式のように表現する^{16), 17)}。

$$R \exp [2\pi i \zeta] = \int D(\vec{x}) \exp [-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{x}] dv_x \quad (1)$$

黒鉛では $R=1$ 、乱層炭素では $R=0$ 、一般の炭素材料では $0 \leq R \leq 1$ である。また $D(\vec{x})$ が対称な関数、すなわち $D(\vec{x})=D(-\vec{x})$ であれば、 $\zeta=0$ となる。 R および ζ は、積層の乱れの状態だけではなく回折角によっても値が変化するが、 $D(\vec{x})$ として特定の関数を仮定しなくともX線測定から直接値が評価されるパラメータである。

ここで、炭素網面の2次元単位格子ベクトルを $\vec{a}$ および $\vec{b}$ 、炭素網面対の積層の周期を $\vec{c}$ 、ベクトル $\vec{a}$ 、 $\vec{b}$ 、 $\vec{c}$ の長さを a 、 b 、 c 、ベクトル $\vec{a}$ 、 $\vec{b}$ 、 $\vec{c}$ を隣接3辺とする平行六面体の体積を v_0 、ベクトル $\vec{a}$ 、 $\vec{b}$ 、 $\vec{c}$ の逆ベクトルを $\vec{a}^*$ 、 $\vec{b}^*$ 、 $\vec{c}^*$ とする。また、実空間ベクトル $\vec{x}$ 、逆空間ベクトル $\vec{s}$ 、分布関数 D をそれぞれ以下のように表現する。

$$\vec{x} = p\vec{a}/a + q\vec{b}/b + r\vec{c}/c \quad (2)$$

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (3)$$

$$D(\vec{x}) = (abc/v_0) D_a(p) D_b(q) D_c(r) \quad (4)$$

D_a および D_b が標準偏差 σ_{ab} のガウス関数

$$D_a(x) = D_b(x) = (2\pi\sigma_{ab}^2)^{-1/2} \exp[-x^2/(2\sigma_{ab}^2)] \quad (5)$$

で与えられ、 $a=b$ である場合には、 hkl 反射($h \neq 0$)に対する R および ζ は

$$R(h, k, l) = \exp[-2\pi^2 \sigma_{ab}^2 (h^2 + k^2)/a^2] \quad (6)$$

$$\zeta(h, k, l) = 0 \quad (7)$$

となる。 $00l$ 反射に対する R および ζ は、 D_a, D_b, D_c の形に拘らず

$$R(0, 0, l) = 1 - 2\pi^2 (\sigma_c l/c)^2 \quad (8)$$

$$\zeta(0, 0, l) = (2\pi^2/3) (\tau_c \sigma_c l/c)^3 \quad (9)$$

となる。ただし、 σ_c および τ_c は、式(2)の r を用いて以下のように定義される D_c の特性値である。

$$\int D_c(r) dr = 1 \quad (10)$$

$$\int r D_c(r) dr = 0 \quad (11)$$

$$\int r^2 D_c(r) dr = \sigma_c^2 \quad (12)$$

$$\int r^3 D_c(r) dr = (\tau_c \sigma_c)^3 \quad (13)$$

式(13)から分かるように、 τ_c は $D_c(r)$ の非対称度を表しており、 $D_c(r)$ が対称な関数であれば $\tau_c=0$ 、 $D_c(r)$ が $r>0$ 側により長い裾を引く関数であれば $\tau_c>0$ 、 $D_c(r)$ が $r<0$ 側により長い裾を引く関数であれば $\tau_c<0$

となる。

さて、これら結晶子の構造パラメータは、広角X線回折強度分布から推定することができる。以降の議論では、断面が矩形となるように引きそろえた炭素繊維束に対して、透過法によってX線測定を行うものとする。X線に照射される面と垂直な方向を試料の厚さ方向として、この方向が繊維軸に垂直でかつ入射X線および測定する回折X線で作られる平面に含まれるように試料を回折装置に取り付ける。入射X線と回折X線のなす角を 2θ 、入射X線と試料の厚さ方向のなす角を ψ_i 、入射X線と回折X線が作る平面と繊維軸のなす角を ψ_f とする。このような条件によって測定した強度分布からバックグラウンド I_b を除去して得た強度分布を $I_{hkl}^0(2\theta, \psi_f)$ と記す。ただし、 I_{00l}^0 については、 $00l$ 反射ピークの両側でこの反射の強度が充分小さくなる2点を結ぶ直線を使い I_b とする。また、 $I_{hkl}^0(h \neq 0)$ については、強度分布が本質的に高角度側に長い裾をひく非対称な形状であることを考慮して、 hkl 反射ピークの低角度側でこの反射の強度が充分小さくなる点の強度を I_b とする。構造評価に必要な回折パラメータを以下に示す。ただしこれらの定義で、 h, k, l は反射次数を一般的に示すものとする。

$2\theta_{hkl}^p : I_{hkl}^0(2\theta, \psi_f)$ における hkl 反射ピークの回折角

$2\theta_{hkl}^l : I_{hkl}^0(2\theta, \psi_f)$ において、 $2\theta_{hkl}^p$ の低角度側で hkl 反射ピークの1/2の強度を与える回折角

$2\theta_{hkl}^h : I_{hkl}^0(2\theta, \psi_f)$ において、 $2\theta_{hkl}^p$ の高角度側で hkl 反射ピークの1/2の強度を与える回折角

$\psi_f^p : I_{00l}^0(2\theta_{00l}^p, \psi_f)$ のピークを与える ψ_f

$\Delta \psi_f : I_{00l}^0(2\theta_{00l}^p, \psi_f)$ の半価幅

$H_{hkl} : I_{hkl}^0(2\theta, \pi/2) (h \neq 0)$ における hkl 反射ピークの測定強度

回折パラメータから構造パラメータを推定するための式を次に示す。これらの式に含まれる δ の付く変数は補正パラメータであり、近似的には0とすることができる。

また、式(3)中の h, k, l は一般に実数の値をとるので、 h, k, l 反射の反射次数はこれと区別するために整数 h_0, k_0, l_0 で示す。

2.2 d_{hk}

d_{hk} は、 hkl 反射ピークに次式を適用して計算される。

$$d_{hk} = \lambda / [2 \sin(\theta_{hk0}^p - \delta \theta_{hk0})] \quad (14)$$

ここで、 λ はX線の波長である。

2.3 c および τ_c

$00l$ 反射ピークの回折角は、 c および τ_c と次式の関係がある。

$$\frac{\lambda l_0}{2 \sin(\theta_{00l}^p - \delta \theta_{00l})} = c - \frac{4\pi^2}{3} \frac{\tau_c^3 \sigma_c^3}{c^2} l_0^2 \quad (15)$$

したがって、 c および $\tau_c \sigma_c$ は、 l_0^2 に対して上式左辺をプロットして得た直線の切片と傾きから求められる。複数の $00l$ 反射が生じない場合に上式右辺第2項を省略して求めた c の値は、 $\tau_c \sigma_c > 0$ であれば、真の値よりも小さい。

2.4 $L_{a||}$ および $L_{a\perp}$

$L_{a||}$ および $L_{a\perp}$ は、それぞれ子午線ならびに赤道方向の $h k 0$ 反射に次式を適用して得た L_a として求められる。

$$L_a = 0.26 (1 + \delta K_{h k 0}) \lambda / (\sin \theta_{h k 0}^p - \sin \theta_{h k 0}^i) \quad (16)$$

2.5 L_c および σ_c

$00l$ 反射ピークの広がり、 L_c および σ_c と次式の関係がある。

$$\begin{aligned} & \frac{\pi}{\lambda^2 \ln 2} \left[\frac{\sin \theta_{00l}^h - \sin \theta_{00l}^i}{1 + \delta K_{00l}} \right]^2 \\ &= \frac{1}{L_c^2} + \frac{4\pi^4 \sigma_c^4}{c^6} l_0^4 \end{aligned} \quad (17)$$

したがって、 L_c および σ_c は、 l_0^4 に対して上式左辺をプロットして得た直線の切片と傾きから求められる。複数の $00l$ 反射が生じない場合に上式右辺第2項を省略して求めた L_c の値は、 $\sigma_c \neq 0$ であれば、真の値よりも小さい。

2.6 $\Delta \xi$ および f

$\Delta \xi$ および f は、以下の式を用いて計算される。

$$\Delta \xi = \Delta \psi_f \cos(\theta_{00l}^p - \psi_f) / (1 + \delta \xi) \quad (18)$$

$$f = 1 - \Delta \xi / \pi \quad (19)$$

2.7 $R(h, k, l)$

$h k l$ 反射 ($h \neq 0$) の R および σ_{ab} は、 $h k 0$ 反射および $h k l$ 反射 ($l \neq 0$) のピーク強度から試行錯誤的に推定することができる。一例として、赤道方向の 110 および 112 反射から R を求める方法を以下に示す。この際、バックグラウンドを除去した一連の $11l$ 反射強度分布に、 006 反射が重複していることを考慮しなくてはならない。 112 反射のピーク強度の計算値 I_{112}^0 は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} I_{112}^0 &= H_{110} \frac{I_{11l}^0(2\theta_{112}^p, \pi/2)}{I_{11l}^0(2\theta_{110}^p, \pi/2)} \\ &+ \left[H_{006} - H_{110} \frac{I_{11l}^0(2\theta_{006}^p, \pi/2)}{I_{11l}^0(2\theta_{110}^p, \pi/2)} \right] \\ &\times \frac{I_{006}^0(2\theta_{112}^p, \pi/2)}{I_{006}^0(2\theta_{006}^p, \pi/2)} \end{aligned} \quad (20)$$

ただし、 I_{11l}^0 は一連の $11l$ 反射強度分布の計算値であり、 $2\theta_{110}^p$ および $2\theta_{112}^p$ はこの強度分布におけるピーク回折角である。また、 $2\theta_{006}^p$ は 006 反射強度分布の計算値 I_{006}^0 におけるピーク回折角である。これらの理論

強度分布の計算方法については後述する。したがって、種々の R ないしは σ_{ab} の値について I_{112}^0 を計算し、 I_{112}^0 が H_{112} と等しくなる R ないしは σ_{ab} の値を見出すことにより、これらの値が推定される。

2.8 v_c

v_c は $00l$ 反射の積分強度より、次式を用いて計算される。

$$\begin{aligned} v_c &= (1 + \delta v) \pi v_0^2 \sin^2 \theta_{00l}^p \cos \theta_{00l}^p \\ &\times \cos(\theta_{00l}^p - \psi_f) \sin \psi_f^p \int I_{00l}^0(2\theta, \psi_f^p) d(2\theta) \\ &\times \int I_{00l}^0(2\theta_{00l}^p, \psi_f) d\psi_f / [\lambda^3 A t(2\theta_{00l}^p) \\ &\times r_s(2\theta_{00l}^p) r_a I_e(2\theta_{00l}^p) J_a(2\theta_{00l}^p) \\ &\times J_s(0, 0, 2c \sin \theta_{00l}^p / \lambda) I_{00l}^0(2\theta_{00l}^p, \\ &\psi_f^p)] \end{aligned} \quad (21)$$

ただし、 A は入射 X 線の断面積、 $t(2\theta)$ および $r_s(2\theta)$ はそれぞれ $I_{00l}^0(2\theta, \psi_f^p)$ を測定する際の試料の X 線光路長および X 線透過率、 r_a は光路中の空気 X 線透過率、 ψ_f は $I_{00l}^0(2\theta_{00l}^p, \psi_f)$ を測定する際に入射 X 線と試料の厚さ方向が作る角であり、 I_e , J_a , J_s はそれぞれ次節の式(29), (30), (32) で定義される関数である。

v_c が既知である標準物質が得られる場合には、標準物質に対する試料の式(21)右辺の相対値と標準物質の v_c の値から、入射 X 線のパワー $A I_i$ を測定せずに、試料の v_c を推定することができる。

2.9 理論強度分布

ここでは、規則性パラメータおよび補正パラメータを求める際に必要な、広角 X 線回折強度分布の理論計算について述べる。繊維軸と $\vec{s}$ のなす角を ϕ とすると、試料によって回折される強度分布は 2θ と ϕ の関数 $I_{hkl}^s(2\theta, \phi)$ で与えられるが、実際に測定される強度分布は 2θ と ψ_f の関数 $I_{hkl}^0(2\theta, \psi_f)$ である。これらの関数の間には、次式が成立する。

$$\begin{aligned} I_{hkl}^0(2\theta, \psi_f) \\ = I_{hkl}^s(2\theta, \arccos[\cos \psi_f \cos(\theta - \psi_f)]) - I_b \end{aligned} \quad (22)$$

ただし、この式には回折 X 線が測定装置 (写真法ではフィルム面) に入射する際の角度が及ぼす測定感度への影響が考慮されていない。この影響はそれぞれの測定方法に応じて検討する必要がある。結晶子による X 線回折強度を $I_{hkl}^c(2\theta, \phi)$ とすると、 $I_{hkl}^s(2\theta, \phi)$ はさらに次式で与えられる。

$$\begin{aligned} I_{hkl}^s(2\theta, \phi) &= \iint B(2\theta - 2\theta', \phi - \phi') r_s(2\theta') \\ &\times r_a I_{hkl}^c(2\theta', \phi') d(2\theta') d\phi' + I_b \end{aligned} \quad (23)$$

ここで $B(2\theta, \phi)$ は、測定に用いる試料と可能な限り同じ形状でかつ可能な限りサイズが大きく完全な結晶から成る物質の回折強度分布であり、装置による回折線の広がり示している。 B は以下のように規格化されてい

るものとする。

$$\int \int B(2\theta, \phi) d(2\theta) d\phi = 1 \quad (24)$$

装置による回折線の広がりが無視できる場合には、Bはデルタ関数で近似され、したがって式(23)の積分は行う必要がない。また、物質によるX線透過率 τ は一般に、光路長 t 、物質の密度 ρ ならびに質量吸収係数 ν から、

$$r = \exp[-\nu\rho t] \quad (25)$$

と計算される。試料の平均光路長は

$$t(2\theta) = \left[\frac{1}{\cos(2\theta - \psi_t)} + \frac{1}{\cos\psi_t} \right] \frac{t_0}{2} \quad (26)$$

で与えられ、 t_0 は波長が分かっている任意の物質の結晶性反射が試料によって減衰される割合として測定した r を式(25)に代入して計算される。

結晶子の $00l$ 反射強度 I_{00l}^c および hkl 反射強度 I_{hkl}^c ($h \neq 0$)は、それぞれ次式で与えられる。

$$\begin{aligned} I_{00l}^c(2\theta, \phi) &= 4v_c \text{At}(2\theta) I_e(2\theta) J_a(2\theta) \\ &\times J_s(0, 0, 2c \sin\theta/\lambda) J_c(0, 0, 2c \sin\theta/\lambda) \\ &\times \int_{\tau=0}^{\pi} J_1(\tau) \int_{\eta=0}^{2\pi} P(\xi) d\eta \sin\tau d\tau \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} I_{hkl}^c(2\theta, \phi) &= v_c \text{At}(2\theta) I_e(2\theta) J_a(2\theta) \\ &\times \sum_{h_0} \sum_{k_0} \int_{\tau=0}^{\pi} J_u(h_1, k_1) J_s(h_1, k_1, l) J_c(h_1, k_1, l) \\ &\times J_2(h_1) \int_{\eta=0}^{2\pi} P(\xi) d\eta d\tau \end{aligned} \quad (28)$$

ただし、

$$I_e(2\theta) = (1 + \cos^2 2\theta) e^4 I_1 / (2m^2 c'^4 L^2) \quad (29)$$

$$J_a(2\theta) = (4.47 \exp[-0.1811 \sin^2 \theta / \lambda^2] + 1.53)^2 \quad (30)$$

(λ はnm単位)

$$J_u(h, k) = 2 + 2\cos[2\pi(2h/3 + k/3)] \quad (31)$$

$$\begin{aligned} J_s(h, k, l) &= 1 + R^2 \\ &+ 2R \cos[2\pi(h/3 + 2k/3 + l/2 - \zeta)] \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} J_c(h, k, l) &= \frac{L_c}{(1+R^2)c} \left\{ \sum_{l_0} \frac{2R^2 L_c}{[c^2 + (1-R^2)^2 L_c^2 / 4]^{1/2}} \right. \\ &\times \exp \left[\frac{-\pi L_c^2 (l - l_0 - 2\zeta)^2}{c^2 + (1-R^2)^2 L_c^2 / 4} \right] + (1-R^2) \left. \right\} \end{aligned} \quad (33)$$

$$J_1(\tau) = \frac{2\pi c L_{a||}^2}{a^2 v_0 L_c} \exp[-\pi(L_{a||} l_0 \tan\tau/c)^2] \quad (34)$$

$$\begin{aligned} J_2(h_1) &= \frac{\lambda^2 c^2 L_a}{2v_0^2 L_c \sin\theta} \\ &\times \exp[-\pi(L_a/d_{hk})^2 (h_1/h_0 - 1)^2] \end{aligned} \quad (35)$$

$$h_1 = 2h_0 d_{hk} \sin\theta \sin\tau/\lambda \quad (36)$$

$$k_1 = 2k_0 d_{hk} \sin\theta \sin\tau/\lambda \quad (37)$$

$$l = 2c \sin\theta \cos\tau/\lambda \quad (38)$$

$$\cos\xi = \cos\phi \cos\tau + \sin\phi \sin\tau \cos\eta \quad (39)$$

$$\begin{aligned} d_{hk} &= \sin\gamma [(h_0/a)^2 + (k_0/b)^2 \\ &- 2h_0 k_0 \cos\gamma / (ab)]^{-1/2} \end{aligned} \quad (40)$$

であり、 e は1電子の電荷、 m は電子の質量、 c' は光速、 γ は $\vec{a}$ と $\vec{b}$ のなす角、 I_1 は入射X線強度、 L はカメラ長である。式(35)の L_a には、子午線および赤道反射に対してそれぞれ $L_{a||}$ および $L_{a\perp}$ を用いる。 $P(\xi)$ は、次式のように規格化された関数である。

$$\int_{\xi=0}^{\pi} P(\xi) \sin\xi d\xi = 1/(4\pi^2) \quad (41)$$

一例として、 $P(\xi)$ は次のような関数で表現される。

$$P(\xi) = \frac{\Gamma[(\omega+3)/2]}{4\pi^{5/2} \Gamma[(\omega+2)/2]} \sin^{\omega}\xi \quad (42)$$

ただし、

$$\omega = -\ln 2 / \ln [\cos(\Delta\xi/2)] \quad (43)$$

である。

2.10 補正パラメータ

補正パラメータは近似的には0とおけるが、構造パラメータを精度良く求めるためには、最適な補正パラメータの値を用いる必要がある。補正パラメータならびに構造パラメータは以下の方法によって決定できる。ここで、 $2\theta_{hkl}^p$ 、 ψ_t^p 等の回折パラメータを一般に s_i 、 $\delta\theta_{00l}$ 、 δK_{00l} 等の補正パラメータを一般に δs_j 、 d_{hk} 、 c 等の構造パラメータを一般に x_k と記す。式(22)、(23)、(27)および(28)は x_k から s_i を計算する式であるので、これを関数 f_i として

$$s_i = f_i(x_1, x_2, \dots) \quad (44)$$

と表現する。また、式(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(20)および(21)は s_i から x_k を計算する式であるので、これらを一般に関数 g_k として、

$$x_k = g_k(s_1, s_2, \dots, \delta s_1, \delta s_2, \dots) \quad (45)$$

と表現する。さらに、関数 g_k を δs_j について解いた関数を一般に h_j とすると、

$$\delta s_j = h_j(s_1, s_2, \dots, x_1, x_2, \dots) \quad (46)$$

となる。 δs_j および x_k は、式(44)、(46)、(45)を反復計算することによって求められる。 n 回の反復によって得られる s_i 、 δs_j 、 x_k の値をそれぞれ $s_i^{(n)}$ 、 $\delta s_j^{(n)}$ 、 $x_k^{(n)}$ と記し、 s_i は測定値を示すこととする。

まず、 $\delta s_j^{(1)} = 0$ とおき、 s_i および $\delta s_j^{(1)}$ を式(45)に代入して $x_k^{(1)}$ を求める。これが1回目の計算である。 n 回目の計算では

- (i) $x_k^{(n-1)}$ を式(44)に代入して $s_i^{(n)}$ を求める。
 - (ii) $s_i^{(n)}$ および $x_k^{(n-1)}$ を式(46)に代入して $\delta s_j^{(n)}$ を求める。
 - (iii) s_i および $\delta s_j^{(n)}$ を式(45)に代入して $x_k^{(n)}$ を求める。
- (i)~(iii)の計算を $x_k^{(n)}$ が収束するまで繰返す。このようにして得られた $x_k^{(n)}$ の収束値が構造パラメータの真の値である。

L_c が約 2 nm のアクリル系炭素繊維ならびに L_c が約 15 nm のピッチ系炭素繊維について以上の方法による構造解析を行った結果、 $n=2$ 以上の反復計算による補正パラメータの変化は小さく、また $\delta\theta_{hk0}$ および δv 以外の補正パラメータを 0 と近似しても、通常の測定の精度と比較して大きな誤差は生じないことを得ている¹⁷⁾。さらに種々の炭素繊維について δv を計算した結果、標準物質に対する式(21)右辺の相対値から v_c を計算する場合には、 $\delta v = 0$ と近似できることを得ている。

3. 小角 X 線散乱

3.1 パラメータの定義

炭素繊維のマイクロボイドは、繊維軸方向に伸びた針状の形状をしている。繊維状物質内のマイクロボイドについては、ある繊維断面内の 1 つのボイド断面に対して、このボイド断面を任意の角度回転したボイド断面が、同じ繊維断面内に等確率で見つかるものと仮定できる。このようなマイクロボイドの構造は、以下に示すパラメータによって評価される。

- S_3 : ボイド内部の任意の点を通り、繊維軸に垂直なボイド断面の平均面積
- R_3^2 : ボイド内部の任意の点を通り、繊維軸に垂直なボイド断面の慣性半径の 2 乗に、そのボイド断面の面積の重みをつけて平均した値
- l_2 : ボイド内部の任意の点を通り、繊維軸に垂直な直線が、そのボイドと交わる部分の長さの平均
- l_3 : 繊維軸に垂直でボイドの輪郭を両端とする任意の線分の平均長さ
- v_p : ボイドの体積分率
- n_3 : 繊維軸に垂直な任意の繊維断面と交わるボイド数の、単位面積当たりの値
- d_3 : ボイドの平均間隔
- ε : ボイド～固体境界部分での両者の電子密度差を $\Delta\rho_p$ とし、固体に対するボイド内部の電子密度差の 2 乗平均平方を $\langle \Delta\rho \rangle$ としたときに、
 $\varepsilon = \Delta\rho_p / \langle \Delta\rho \rangle$ (47)
 で与えられる、境界部分での電子密度差の拡大率

これらのパラメータの内 S_3 , R_3 および l_2 は、ボイド～固体境界部分での両者の電子密度差に鈍感な量であって、ボイドの断面寸法を反映する。これに対して l_3 は、ボイド～固体境界部分の電子密度差を敏感に反映し、 ε の推定に用いられる。なお、 $\varepsilon = 1$ の場合の l_2 と l_3 の相違は、前者は後者と比較してより大きなボイド断面のサイズが強調されていることにある。

これらのマイクロボイドの構造を評価するパラメータは、

小角 X 線散乱によって推定される。以降の議論では、広角 X 線回折に用いるものと同様の繊維状試料に対し、試料の厚さ方向に入射 X 線を照射して小角 X 線散乱を測定する。スリット・コリメーションを施した入射 X 線を用いる場合には、入射 X 線断面の長手方向が繊維軸と平行になるようにする。入射 X 線の延長線が検出器の測定面と交わる点を原点として、繊維軸および入射 X 線と垂直に x 軸を定める。ある測定位置 x での散乱強度 $I(x)$ は、 x の位置で繊維軸方向に散乱強度を積分した値として測定する。このような散乱強度は、例えば 1 次元 PSPC (位置敏感型比例計数管) で測定する場合には、高さ制限スリットを受光部に装着せずに測定した散乱強度に対応する。以下の解析方法はピンホール、スリットのいずれのコリメータを用いる場合にも適用し得るが、ピンホールコリメータを用いる方が光学系の組立が容易である。解析を行う前に、測定した小角 X 線散乱強度に対して、試料および X 線光路中の空気による X 線吸収の補正ならびに空気散乱の除去を次の手順で行う。まず、測定した散乱強度分布を試料の X 線透過率で除算する。次に、この結果から試料台に試料を取付けずに測定した空気散乱の強度分布を除去する。最後に、これを X 線光路中の空気の X 線透過率で除算する。散乱角の極めて小さい領域ならびに極めて大きな領域では、散乱強度の測定が困難である。そこで、このような領域の散乱強度分布は、式(48)および(50)に基づいて、測定強度分布の低角度領域での $(x^2, \ln I(x))$ のプロットおよび高角度領域での $(x^2, I(x)^{-2/3})$ のプロットをそれぞれ $x^2 \rightarrow 0$ および $x^2 \rightarrow \infty$ に直線的に延長して推定する。

3.2 S_3 および R_3

S_3 および R_3 は、低角度領域における $(x^2, \ln I(x))$ のプロットを近似した直線の切片と傾きから、次式を用いて求められる。

$$\ln I(x) = -\frac{2\pi^2 R_3^2}{\lambda^2 L^2} x^2 + \ln S_3 + \ln \left[\frac{2\pi}{\lambda^2 L^2} \int_0^\infty I(x) x dx \right] \quad (48)$$

3.3 l_2

l_2 は次式によって計算される。

$$l_2 = \frac{\lambda L \int_0^\infty I(x) dx}{\pi \int_0^\infty I(x) x dx} \quad (49)$$

3.4 l_3

l_3 は、高角度領域における $(x^2, I(x)^{-2/3})$ のプロットを近似した直線の傾きから次式を用いて求められる。

$$I(x)^{-2/3} = \left[\int_0^\infty I(x) x dx \right]^{-2/3} \times \left[\left\{ \frac{\lambda L}{2\pi l_3} \right\}^{4/3} + \left\{ \frac{2\pi l_3}{\lambda L} \right\}^{2/3} x^2 \right] \quad (50)$$

上式によると、 $(x^2, I(x)^{-2/3})$ のプロットを近似した直線の傾きあるいは切片のいずれからでも l_3 を求めることができるが、高角度領域では散乱強度が低いので、誤差のより少ない直線の傾きから求めることが望ましい。

3.5 v_p

v_p は次式によって計算される。

$$v_p = \frac{2\pi m^2 c^4}{e^4 \lambda^3 (\Delta\rho)^2 \text{Lt} A I_i} \int_0^\infty I(x) x dx \quad (51)$$

ただし、 $\Delta\rho$ はボイドと固体の電子密度差であり、近似的には繊維密度から計算される。

3.6 n_3 および d_3

n_3 は、ボイド断面積の分布が小さい場合には次式によって与えられる。

$$n_3 = v_p / S_3 \quad (52)$$

また、 d_3 は次式によって見積もることができる。

$$d_3 = n_3^{-1/2} \quad (53)$$

3.7 ϵ

ϵ は次式で与えられる。

$$\epsilon = \left[\frac{\pi S_3 \{ \Gamma(4/\alpha) \}^3}{4 l_3^2 \{ \Gamma(3/\alpha) \}^2 \Gamma(6/\alpha)} \right]^{1/4} \quad (54)$$

ただし、 Γ はガンマ関数であり、 α は次式を満足する数値である。

$$S_3 / R_3^2 = 2\pi \{ \Gamma(6/\alpha) \}^2 / \{ \Gamma(4/\alpha) \Gamma(8/\alpha) \} \quad (55)$$

3.8 断面サイズの分布

繊維軸と垂直なボイド断面が円とみなせる試料では、断面サイズの分布を推定することが可能である。ただし、ボイド内部の電子密度が総てのボイドに関して等しく一定であるとし、繊維軸と垂直なボイド断面の半径 r の分布密度関数を以下のように仮定する。

$$f(r) = \frac{\alpha}{\Gamma(2/\alpha) r_0} \frac{r}{r_0} \exp \left[- \left(\frac{r}{r_0} \right)^\alpha \right] \quad (56)$$

このとき S_3, R_3, l_2, l_3 はそれぞれ以下のように与えられる。

$$S_3 = \pi r_0^2 \Gamma(6/\alpha) / \Gamma(4/\alpha) \quad (57)$$

$$R_3^2 = (r_0^2/2) \Gamma(8/\alpha) / \Gamma(6/\alpha) \quad (58)$$

$$l_2 = \{ 16 r_0 / (3\pi) \} \Gamma(5/\alpha) / \Gamma(4/\alpha) \quad (59)$$

$$l_3 = (\pi r_0 / 2) \Gamma(4/\alpha) / \Gamma(3/\alpha) \quad (60)$$

l_3 はボイド～固体境界の電子密度に対しても敏感な量であるので、これ以外のパラメータ、すなわち S_3, R_3 ならびに l_2 の内の2つの値に対して、上記の式を満足する α および r_0 を見出すことにより、断面サイズの分布が

推定される。

3.9 断面形状

繊維軸と垂直なボイド断面がすべて等しい楕円形と見なせる試料に対しては、ボイド断面の形状を推定することが可能である。ただし、ボイド内部の電子密度が総てのボイドに関して等しく一定であるとし、繊維軸と垂直なボイド断面の短軸を r 、長軸を μr と記す。このとき S_3, R_3, l_2, l_3 はそれぞれ以下のように与えられる。

$$S_3 = \pi \mu^2 r^2 \quad (61)$$

$$R_3 = (\mu^2 + 1)^{1/2} r / 2 \quad (62)$$

$$l_2 = 32 F([1 - \mu^{-2}]^{1/2}) r / (3\pi^2) \quad (63)$$

$$l_3 = \pi^2 r / \{ 4 E([1 - \mu^{-2}]^{1/2}) \} \quad (64)$$

ただし、 $F(x)$ ならびに $E(x)$ はそれぞれ第1種および第2種の完全楕円積分である。したがって先程と同様に、 S_3, R_3 および l_2 の内の2つの値に対して、上記の式を満足するような r および μ を見出すことにより、繊維軸と垂直なボイド断面の形状が推定される。

4. 入射X線強度

ここでは、空気散乱の強度分布の測定値を理論値と比較することによって、簡便に入射X線のパワー AI_i を推定する方法を述べる。空気散乱の強度分布は、試料のX線散乱の測定に用いる入射X線に対して測定する。入射X線に沿って入射方向と反対方向に y 軸をとり、検出器、ビーム・ストップ、最終ピンホール（スリット）の位置をそれぞれ $y=0, y=y_s, y=y_i$ とする。空気の散乱強度は低いので多重散乱を無視し、 $y_s \leq y \leq y_i$ の範囲内で入射X線に照射されている空気のみを散乱体と見なす。入射X線のコリメータがスリットの場合には、入射X線断面の長手方向に z 軸をとり、この方向の断面範囲を $-z_s/2 \leq z \leq z_s/2$ とする。空気散乱の強度分布は y 軸および z 軸に垂直な x 軸に沿って測定する。PSPCによって測定する場合には、高さ制限スリットを装着して測定し、測定値を単位面積当たりの強度に換算する。入射線の断面積 A は充分小さく、 y 軸に沿って一定であると仮定する。通常の小角X線散乱の光学系は、この条件を満足していると考えられる。以下の方法で求める入射X線のパワーは最終ピンホール（スリット）の位置での値であり、試料の位置での値はこの値に最終ピンホール（スリット）と試料間の空気のX線透過率を掛けたものである。

ピンホール・コリメーションされた入射X線に対する空気散乱の強度分布 I_a は、最終ピンホールを通過する入射線のパワー AI_i と次式のような関係にある。

$$I_a(x) = AI_i J(x) \quad (65)$$

ただし、

$$J(x) = P(K_p T)^{-1} \int_{y=y_s}^{y_i} r_a (I_e/I_i) (J_e + J_i) dy \quad (66)$$

$$r_a = \exp[-\nu_a \rho_a (y_i - y + y/\cos 2\theta)] \quad (67)$$

$$I_e/I_i = e^4 (2m^2 c'^4)^{-1} (1 + \cos^2 2\theta) \cos^2 2\theta / y^2 \quad (68)$$

$$J_c = 2 v_N f_N^2 \left[1 + \frac{\sin(2\pi r_{NN} s)}{2\pi r_{NN} s} \right] + 2 v_o f_o^2 \left[1 + \frac{\sin(2\pi r_{oo} s)}{2\pi r_{oo} s} \right] + v_{Ar} f_{Ar}^2 \quad (69)$$

$$J_i = \{ 1 + h_p \lambda s^2 / (2mc') \}^{-2} \{ 2 v_N (Z_N - f_N^2 / Z_N) + 2 v_o (Z_o - f_o^2 / Z_o) + v_{Ar} (Z_{Ar} - f_{Ar}^2 / Z_{Ar}) \} \quad (70)$$

$$s = 2 \sin \theta / \lambda \quad (71)$$

$$\theta = \{ \arctan(x/y) \} / 2 \quad (72)$$

である。また、入射X線がスリットによってコリメーションされている場合には、式(65)および(72)はそれぞれ式(73)および(74)によって置き換えられる。

$$I_a(x) = A I_i \int_{z=-z_s/2}^{z_s/2} J(x) dz / z_s \quad (73)$$

$$\theta = \arctan([x^2 + z^2]^{1/2} / y) / 2 \quad (74)$$

これらの式において、 h_p はPlanck定数、 K_b はBoltzmann定数、 Z_i は*i*原子の原子番号、 f_i は*i*原子の原子散乱因子、 r_{ij} は空気を構成する1つの分子内の*i*および*j*原子の原子間距離、 ν_a は空気の質量吸収係数、 v_m は空気中の*m*種分子の体積分率、 ρ_a は空気の密度、*N*, *O* ならびに *Ar* はそれぞれ窒素、酸素およびアルゴンを示す添え字、*P*は空気の圧力、*T*は空気の絶対温度である。式(65)の*J*、または式(73)の $\int J dz / z_s$ の計算値に対して測定強度分布 I_a をプロットしたグラフが原点を通る直線になる場合には、この直線の傾きが $A I_i$ を与える。

5. 定数および補正パラメータの値

ここでは、構造解析の便宜を図るために解析に必要な定数の値をまとめ、さらに、2章で述べた方法を従来の広角X線回折理論と比較するために補正パラメータの計算を行った。

解析に必要な定数の値は、以下の通りである。

$$e = 4.80296 \times 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ s}^{-1}$$

$$m = 9.10904 \times 10^{-28} \text{ g}$$

$$c' = 2.99793 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$$

$$h_p = 6.6262 \times 10^{-27} \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$k_b = 1.3806 \times 10^{-16} \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

$$\lambda = 0.154178 \text{ nm (CuK}\alpha \text{ 線)}$$

$$Z_N = 7$$

$$Z_o = 8$$

$$Z_{Ar} = 18$$

$$f_N = 5.33 \exp[-0.0359 s^2] + 1.67 (\text{sはnm}^{-1} \text{単位})$$

$$f_o = 6.13 \exp[-0.0296 s^2] + 1.87 (\text{sはnm}^{-1} \text{単位})$$

$$f_{Ar} = 11.20 \exp[-0.0353 s^2] + 6.80 (\text{sはnm}^{-1} \text{単位})$$

$$r_{NN} = 0.110 \text{ nm}$$

$$r_{oo} = 0.121 \text{ nm}$$

$$v_N = 0.7810$$

$$v_o = 0.2093$$

$$v_{Ar} = 0.009325$$

$$\nu = 4.60 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \text{ (炭素, CuK}\alpha \text{ 線)}$$

$$\nu = 9.906 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \text{ (空気, CuK}\alpha \text{ 線)}$$

$$\rho_a = 1.2035 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3} \text{ (20 }^\circ\text{C, latm)}$$

補正パラメータは、実際の構造解析では式(44)、(45)ならびに(46)を反復計算して求められるが、ここでは構造パラメータを仮定して式(44)および(46)から計算した。

また、実際の測定条件に依存する変数、すなわち r_s, r_a, t を一定と仮定し、*B* をデルタ関数とし、さらに $\psi_i = \theta$ とした。計算に共通して用いたパラメータの値は、 $a = b = 0.2461 \text{ nm}$, $c = 0.6707 \text{ nm}$, $\gamma = 2\pi/3$, $\zeta = 0$ および $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ である。

Fig. 1 および 2 は、 $R = 0$ 、したがって L_c が任意である試料の子午線 ($\phi = 0^\circ$) ならびに赤道 ($\phi = 90^\circ$) 方向の 110 反射に対する $2\delta\theta_{hk0}$ の値を、 $(\Delta\xi, L_a)$ 座標平面上に等高線として表現したものである。 $\delta\theta_{hk0}$ の値は、赤道反射では配向度に依存せずに網面サイズの関数として決まるのに対して、子午線反射では網面サイズおよび配向度の両者に依存することがわかる。 $R = 1$ である結晶格子の面間隔はBraggの式によって決定されるが、これは式(14)において $\delta\theta_{hk0} = 0$ としたものである。一方、 $R = 0$ でかつランダム配向した積層体の網面内の面間隔は、Warrenの式により決定される。 $\Delta\sin\theta \approx \cos\theta_{hk0}^p \Delta\theta$ の関係を用いると、Warrenの式は式(14)において

$$\delta\theta_{hk0} = 0.155 \lambda / (\cos\theta_{hk0}^p L_a)$$

としたものである。Fig. 1 および 2 と同様の a, b, γ, λ の値に式(40)およびBraggの式を適用して計算した θ_{hk0}^p を上式に代入すると、 L_a が 5, 10, 15, 20 nm の場合に、 $2\delta\theta_{hk0}$ はそれぞれ 0.70, 0.35, 0.23, 0.18° となる。すなわちWarrenの式は、配向試料の赤道反射に対する $\delta\theta_{hk0}^p$ の近似値を与えるが、配向試料の子午線反射には適用できないことがわかる。

Fig. 3 は、 $L_a = 5$ および 15 nm, $L_c = 5 \text{ nm}$, $\Delta\xi = 0$ (完全配向) および 180° (ランダム配向) である試料の子午線および赤道方向の 110 反射に対する δK_{hk0} の値を、*R* の関数として示したものである。完全配向試料の赤道反射に対する δK_{hk0} の値はランダム配向試料の値にはほぼ等しく、完全配向試料の子午線反射に対する δK_{hk0} の値

Fig. 1: Values of $2\delta\theta_{hk0}$ in degree unit represented as a contour map of $\Delta\xi$ and L_a for the meridinal 110 diffraction. The values used for calculation are $a=b=0.2461$ nm, $c=0.6707$ nm, $\tau=2\pi/3$, $R=0$, $\zeta=0$ and $\lambda=0.1542$ nm.

Fig. 2: Values of $2\delta\theta_{hk0}$ in degree unit represented as a contour map of $\Delta\xi$ and L_a for the equatorial 110 diffraction. The values used for calculation are the same as indicated in Fig. 1.

は網面サイズによってほとんど変化しないことがわかる。また、積層の規則性が増加するにつれて、網面サイズ、配向度ならびに測定方向による δK_{hk0} の変化が小さくなるのがわかる。 $R=1$ である結晶格子のサイズはScherrerの式により、 $R=0$ でかつランダム配向した積層体の網面サイズはWarrenの式により決定される。反射ピークの半価幅を $\Delta 2\theta$ とすると、これらの式は

$$L_a = K\lambda / (\cos\theta_{hk0}^p \Delta 2\theta)$$

と表現され、Scherrerの式では $K=0.94$ 、Warrenの式では $K=1.84$ である。したがって、 R が明らかでない

Fig. 3: Variation of δK_{hk0} with R for the 110 diffractions. The values used for calculation are $a=b=0.2461$ nm, $c=0.6707$ nm, $\gamma=2\pi/3$, $\zeta=0$, $L_c=5$ nm, $\lambda=0.1542$ nm, and $(L_a, \Delta\xi, \phi)=(15$ nm, 180° , arbitrary) and $(15$ nm, 0° , 90°) for curve a, $(L_a, \Delta\xi, \phi)=(5$ nm, 180° , arbitrary) and $(5$ nm, 0° , 90°) for curve b, and $(L_a, \Delta\xi, \phi)=(5$ nm, 0° , 0°) and $(15$ nm, 0° , 0°) for curve c.

試料の反射ピークの広がり Scherrer または Warren の式を適用して得た L_a の値には、最高96%に及ぶ誤差が含まれる可能性がある。これに対して式(16)で $\delta K_{hk0}=0$ として求めた L_a の値に含まれる誤差は、Fig. 3 から知られるように約10%以下である。

文 献

- 1) R.E. Franklin, Proc. R. Soc. Londn, Ser. A. **209**, 196 (1951).
- 2) W. Ruland, *Acta Cryst.* **18**, 992 (1965).
- 3) L. Fischer and W. Ruland, *Colloid Polym. Sci.* **258**, 917 (1980).
- 4) B.E. Warren, *Phys. Rev.* **59**, 693 (1941).
- 5) O.J. Guentert and S. Cvikevich, *Carbon* **1**, 309 (1964).
- 6) W. Ruland and H. Tompa, *Acta Cryst.* **A24**, 93 (1968).
- 7) W. Ruland and H. Tompa, *J. Appl. Cryst.* **5**, 225 (1972).
- 8) W. Ruland, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 4, Marcel Dekker, New York (1968).
- 9) J. Maire and J. Mering, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 6, Marcel Dekker, New York (1970).

- 10) A. Guinier and G. Fournet, "Small-Angle Scattering of X rays", Wiley, New York (1955).
- 11) O. Kratky, I. Pilz and P.J. Schmitz, *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 24 (1966).
- 12) R. Perret and W. Ruland, *J. Appl. Cryst.* **5**, 116 (1972).
- 13) I.S. Patel and P.W. Schmidt, *J. Appl. Cryst.* **4**, 50 (1971).
- 14) P.H. Hermans, D. Heikens and A. Weidinger, *J. Polym. Sci.* **35**, 145 (1959).
- 15) L.B. Schaffer and W.W. Beeman, *J. Appl. Cryst.* **3**, 379 (1970).
- 16) M. Shioya and A. Takaku, *Acta Cryst.* **A44**, 150 (1988).
- 17) M. Shioya and A. Takaku, *J. Appl. Cryst.* **22**, 222 (1989).
- 18) M. Shioya and A. Takaku, *J. Appl. Phys.* **58(11)**, 4074 (1985).
- 19) A. Takaku and M. Shioya, *J. Mater. Sci.* **21**, 4443 (1986).

有田国際ファインセラミックスシンポジウム 1989年

p.188からの続き

- 炭素含有耐火物における非酸化物の挙動 (名古屋工業大学教授) 山口明良
- 13:00~14:20 講演
 - セラミックコンポジットのパウダープロセスング
(米・カルフォルニア大学教授) F.F.Lange
 - 超耐熱衝撃性セラミックスの微構造設計 (豪・CSIRO. 主任研究員) M.Swain
- 14:50~15:50 特別講演
 - やきものの心
(人間国宝) 十三代 今泉今右衛門
- 15:50~16:20 •意見交換, まとめ講演
(九州工業技術試験所長) 小林和夫
- ポスターセッション
 1. 高温高強度用デンカ窒化珪素(SN-P 21)
電気化学工業(株) 広津留秀樹
 2. 透光性 YAG セラミックスの合成
黒崎窯業(株) 吉富丈記
 3. 高純度アルミナの焼結に及ぼすマグネシアの効果
黒崎窯業(株) 池末明生
無機材質研究所 松田伸一, 白崎信一
 4. 金属アルコキシドからのコーディエライトセラミックスの調整 (株)コロイドリサーチ 奥山雅彦
 5. シリカエアロゲルの作製とガラス化
(株)コロイドリサーチ 堀 誠, 藤山 毅
 6. 炭化クロムの HIP 焼結
日本タングステン(株) 中野 修, 古川満彦
 7. 溶湯連続測温用 h-BN の常圧焼結
(株)香蘭社 中島真澄
 8. Al_2O_3 SiC (W) コンポジットの破壊靱性に及ぼす界面の影響
東京工業大学工業材料研究所
Wang Yu-Qing (中)
 9. Al_2O_3 - ZrO_2 複合セラミックスの焼結と機械的性質に及ぼす TiO_2 添加の影響
台湾 国立成功大学
Chii-Shyang Hwang, Wen-Haur Lin
 10. 窒化ケイ素と炭化ケイ素ウィスカー複合材の焼結
九州工業技術試験所 谷 英治, M.Hoffmann
G. Petzow (西独)
 11. 窒化ケイ素ウィスカーサスペンションのレオロジ-と固化したウィスカー成型体の構造
鹿児島大学工学部
平田好洋, 中釜 晋, 石原義巳

p.217へ続く