— 投 稿 規 約 —

I. 原稿は次の規定により寄稿して下さい

- (1) 未発表のもので本會所定の原稿用紙(400字詰)または市販の原稿用紙(400字詰)にひらがな交り(なるべく新かなづかい制限漢字によるも、術語はその限りでない)横書で圖版、表を含み1回27枚以内でカーブとテーブルがダブらないように書く。
- (2) 邦文の寄稿には200語程度の英文又は獨文のアブストラクトを必ずつける。又表および圖の説明は出来だけ英文又は獨文とする。
- (3) 數字はすべてアラビア數字を使用する、ただし慣用されているものはなまわらない。
- (4) 數式および一般記號を邦文の行内に記入するときは、なるべく b/a , $(a+b)/(c+d)$ のように記し、行の下に出さないようにする。
- (5) カーブ等印刷に凸版を要するものは直ちに縮寫、製版できるよう原圖は白紙に明瞭に墨書する。
- (6) 抄録譯文および文献の出所は著者名、雜誌名、卷、號、頁數、發行年度の順に記載する。

黒鉛化に関する研究(第2報)

主として黒鉛化による結晶構造の變化に就いて

昭和電工株式會社大町工場 山口 茂, 野口利雄, 八田三郎
昭和電工株式會社中央研究所 日野光雄

Studies on Graphitisation II.

Mainly on the structural change of carbonaceous materials by graphitisation

By

Shigeru Yamaguchi, Toshio Noguchi, Saburō Hatta and Mitsuo Hino.
(The Showa Denkō Co., Ltd.)

In this paper, we investigated the structural change of carbonaceous raw materials

during graphitisation, by means of X-ray diffraction. Laue-Brill's equation was used for crystallite-size determination. Same specimens as in the proceeding paper were used.

Graphitisation is the continuous change from the Warren's "Random layer lattice structure" to the graphite-like lattice structure. In some specimens, two-dimensional (hk) band co-exist with broad three-dimensional (hkl) line.

Among 5 raw materials studied, petroleum coke is the most graphitisable, pitch coke is the next and acetylene black is the least.

1. 緒言

第1報に於て我々は3種類の黒鉛化度測定方法即ち眞比重測定、黒鉛酸定量、X線廻折の間の相関に就いて研究し、眞比重値の扱いに注意すれば3者は夫々黒鉛化度の判定に用い得ることを示した。

本報には黒鉛化による炭素原料の結晶構造の變化に就き、X線廻折による觀察を主として述べる。黒鉛化現象は本質的には炭素の結晶構造の變化であるから、X線廻折によつて結晶の状態を觀察する方法は、他と較べて最も直接的な研究方法であると考へられる。我々は炭素及び黒鉛試料のX線廻折寫眞から格子常數と結晶粒子の大きさを測定し、黒鉛化に伴ふそれらの變化及び炭素原料による黒鉛化の難易の程度を調べた。

2. 試料

試料の大半は第1報記載の、グレートレーキ石油コークス、ピッチコークス、木炭、無煙炭、アセチレンブラックを原料とする黒鉛化試料であるが、他に人造黒鉛と比較の目的の爲に數種の黒鉛試料を供試した。それらは次のものである。

- (1) 朝鮮産鱗片狀天然黒鉛
- (2) CaC_2 を 2300°C で分解させた黒鉛
- (3) Fe_3C を 2300°C で分解させた黒鉛
- (4) カーボランダム製造爐より採取した SiC の分解黒鉛

天然黒鉛試料及び無煙炭を原料とする試料は多くの灰分を含むから、事前に化學的に洗滌した。

3. 測定方法

3-1 測定裝置

結晶粒子の大きさは Laue-Brill の式¹⁾²⁾³⁾ を使つて廻折線半價幅から計算したので、X線寫眞撮影裝置はなるべく Laue の指定する條件に合う様に心掛けた。

X線は Ni 箔で濾波した $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、對

陰極は上面が水平なものを用いて平たいX線束が試料に當る様にする。カメラのスリットは圓孔を穿つた鉛板一枚で、孔の徑を 0.1 mm から 0.5 mm まで變えても半價幅に影響の見えぬ事を確めてから、0.3 mm のものを用いた。

使用したフィルムは 0.6 以下の黒化度がX線強度と略直線的關係を保つものであつた。そこでX線寫眞の露出をその範圍に抑え、手動のマイクロフォトメーターで強度分布曲線をとつた。

3-2. 格子常數の測定

(00l) 線が擴がつている場合には層面間隔の測定に Franklin の補正⁴⁾ が必要であると思はれるが、之等の試料に就いては測定を行はなかつた。二次元格子廻折帯から蜂の巢面の原子間隔を求めるに當つては、Warren の補正⁵⁾ を行つたが、無秩序層格子構造と三次元格子構造との中間の廻折を與へる試料に就いての測定には何の補正も行はなかつた。

3-3. 結晶粒子の大きさの測定

結晶粒子の大きさの計算には次式を用いた。

$$b' \cos \theta - \frac{1}{b} (\pi r)^2 \cos^3 \theta$$

$$= R \lambda \left\{ \frac{\left(\frac{h}{l_a a}\right)^2 + \left(\frac{k}{l_b b}\right)^2 + \left(\frac{l}{l_c c}\right)^2}{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

此處で、 b' :廻折線半價幅、 θ :廻折角、 r :試料棒半徑、 R :カメラ半徑、 λ :X線波長、 l_a, l_b, l_c :夫々 a, b, c 軸方向への結晶の大きさ、である。

物理學的に嚴密に云ふなら、此の Laue-Brill の式にも種々論議の餘地がある筈であるが、一應之を信用してしまふ事にする。それ故我々の値は絶對値として正しいものではない。Scherrer⁶⁾ の式によつて計算した他の研究者たちの値と較べると、我々の値は過大に見える。

(1) 式から無限に発達した結晶の廻折線半價幅は

$$b'_{\infty} = \pi r \cos \theta \quad (2)$$

となる。稀釋した食鹽試料のX線寫眞に就いて實際に測定すると、 $\theta < 45^\circ$ の範圍であれば半價幅は嚴密に(2)式に一致した。供試した天然黒鉛の(110)線に就いても同様である。

(1) 式から結晶の大きさを計算する場合の精度は半價幅 b' に最も敏感で、試料棒半径 r がそれに次ぐ。多くの半價幅の測定値からその母分散を推定した處、太い半價幅のもの程分散の大きい結果が出たが、例えば約 1 mm の半價幅の標準偏差は約 5/100 mm であつた。(r は約 0.25 mm, R は約 35 mm の場合) 試料棒半径 r には ± 0.03 mm 程度の不確定がある。それ故 1 本の試料棒につき 2 枚の寫眞を撮り、計 4 本の廻折線の半價幅を測定して平均値をとつた場合、例えば (110) 線よりの層面直径の値には大凡 Fig. 1 に示した程度の不確定が避け難い。

Fig. 1. Uncertainty of calculated layer diameter

Fig. 1 は層面直径が 500 Å と計算された場合に、その前後約 300 Å の範圍の不確定があると云う意である。その信頼度は約 70% である。勿論之は

廻折線強度分布が左右對稱である場合に就いての話である。強度分布が幾分とも二次元格子廻折帶的な非對稱を示すものに就いては検討してない。

二次元格子廻折帶よりの直径測定には、理論的基礎は不確かであるが Biastoch & Hofmann の方法⁷⁾を用いた。Warren の式⁸⁾は使はない。之には實驗上の廻折線の幅に對する補正項がなく、又中間的な結晶状態にある試料からの廻折線の扱いに困るのである。

4. 測定結果

4-1. 黒鉛化に伴ふX線圖の變化

處理温度を高めるに従つて試料のX線寫眞はよく知られた變化を示す⁸⁾。そして (hkl) 線の出現は、Warren の無秩序層格子構造から黒鉛格子類似の構造への進化を示すものであるが、我々の試料作製條件 (昇温速度約 100°C/分、最終温度で

の保持約 3 分) の下でそれが明らかに現れるのは、G.L., P.C., Anth., では 2300°C, C.C. では 2750°C, A.B. では 3000°C である。そして (hkl) 線の出現は連続的である様に見える。C.C., A.B. を原料とする試料の系列では、角度の大きい方に流れた (11) 帶の外側に、擴がつた (112) 線が次第に強く現れ、(112) 線が現れた後にも (110) 線の分布の非對稱は明らかに残つてゐる。逆格子空間に就いての考察から明らかであるが、角度の大きい方への廻折隆起の流れは二次元格子よりの廻折の場合ばかりでなく、 c 軸方向が a, b 軸方

Table 1. d -values and specific gravities

Specimen	$d_{(002)}$ Å	$d_{(110)}$ Å	Specific Gravity from Lattice const.	Specific Gravity Measured	Cryptic Pore%
G.L. 1450°C	3.45	1.22 ₅	2.21	2.130	4
" 1900	3.43	1.22 ₅	2.22	2.162	3
" 2300	3.37	1.22 ₆	2.26	2.212	1
" 2750	3.36	1.228	2.26	2.229	0.5
" 3000	3.36	1.230	2.25	2.236	0.5
" 3200	3.35	1.228	2.26	2.231	1
P.C. 1450°C	3.44	1.22 ₅ *	2.22	2.055	7
" 1900	3.42	1.22 ₅	2.22	2.067	7
" 2300	3.37	1.228	2.25	2.118	6
" 2750	3.37	1.228	2.25	2.137	4
" 3000	3.37	1.228	2.25	2.156	4
" 3200	3.37	1.228	2.25	2.186	2
Anth. 1450°C	—†	1.22 ₆	—	1.764	—
" 1900	3.44	1.22 ₅	2.22	1.838	17
" 2300	3.39	1.228	2.24	1.987	11
" 2750	3.38	1.230	2.24	2.056	8
" 3000	3.37	1.228	2.25	2.089	7
" 3200	3.37	1.228	2.25	2.088	7
C.C. 1450°C	—†	1.21 ₅	—	1.450	—
" 1900	—†	1.22 ₅	—	1.472	—
" 2300	3.45	1.22 ₆	2.22	1.569	29
" 2750	3.41	1.228	2.22	1.824	18
" 3000	3.38	1.230	2.24	1.988	11
" 3200	3.37	1.230	2.24	1.973	12
A.B. 1450°C	—†	1.22 ₆ *	—	1.952	—
" 1900	3.44	1.22 ₆	2.23	2.018	9
" 2300	3.43	1.22 ₅	2.22	2.053	8
" 2750	3.41	1.225	2.23	2.039	9
" 3000	3.40	1.228	2.23	2.046	9
" 3200	3.40	1.228	2.23	2.056	8
Natural Flake Graphite	3.35	1.228	2.26	2.260	0
Graphite from CaO ₂	3.35	1.228	2.26	2.242	1
" Fe ₃ C	3.36	1.228	2.25	2.267	0
" SiC	3.35	1.228	2.26	2.254	0

* Exchanged from d_{100} value.

† Diffractions were too broad to calculate without correction.

向に較べて極めて薄い三次元格子よりの(*hko*)廻折の場合にも起る筈である。

此の様に、無秩序層格子構造から黒鉛格子類似の構造への変化は不連続でなく⁹⁾、連続的なものと考へられる。

4-2. 格子常数と比重

Table 1 に $d_{(002)}$, $d_{(110)}$, 結晶の比重, ベンゾールを浸漬液として測定した、真比重, 隠蔽孔度⁸⁾¹⁰⁾ を掲げておく。Fig. 2 は層面間隔の減少を示す。G.L., P.C., Anth. では, (*hkl*) 線の現れる 2300°C で $d_{(002)}$ の稍急激な減少が見える。極限値の 3.35 Å へ達するのは G.L. のみであつた。 $d_{(110)}$ の黒鉛化に伴ふ増加は $d_{(002)}$ の減少に較べて僅かであり, その爲格子常数から計算した比重は黒鉛化に従つて増加する傾向がある。

Fig. 2. Inter layer spacing

Fig. 3. Cryptic Pore

Fig. 3 には隠蔽孔度の減少を示した。隠蔽孔度とは要するに、ピクノメーターによる真比重測定の場合に浸漬液の達し得ない容積の割合である。高温に加熱処理した G.L. では此のめくら孔が殆どない。A.B. の隠蔽孔度は加熱処理によつて殆ど變らず。測定による真比重値の増加は、總べて結晶の比重の増加によつてゐるのである。

Table 2. Crystallite-Size in Angstrom

Specimen	Height of Parallel-Layer Group		Layer Diameter from (110), Å	Height of Orientated Layers from (112), Å
	from (002), Å	from (004), Å		
G.L. 1450°C	56—65	39—43	43—47	*
" 1900	200—300	59—115	160—130	*
" 2300	150—180	145—175	470—1300	26—29
" 2750	?	?	∞	42—48
" 3000	?	?	∞	47—54
" 3200	?	?	∞	62—78
P.C. 1450°C	74—86	48—56	50—54	*
" 1900	220—340	150—190	150—230	*
" 2300	180—240	110—130	280—450	20—22
" 2750	?	?	400—800	29—32
" 3000	?	?	∞	42—48
" 3200	?	?	∞	42—47
Anth. 1450°C	18—19	*	30—33	*
" 1900	45—51	*	46—51	*
" 2300	110—140	79—91	190—250	24—28
" 2750	?	?	290—470	24—28
" 3000	120—150	130—140	∞	31—35
" 3200	110—150	120—140	∞	33—37
C.C. 1450°C	14—15	*	27—29	*
" 1900	20—21	*	78—53	*
" 2300	45—50	*	57—64	*
" 2750	140—165	68—76	160—230	22—25
" 3000	160—220	150—190	260—390	34—39
" 3200	130—170	130—180	∞	39—47
A.B. 1450°C	18—19	*	25—28	*
" 1900	110—140	85—100	60—66	*
" 2300	145—190	94—100	83—100	*
" 2750	?	?	160—260	*
" 3000	?	?	180—340	16.5—18.0
" 3200	?	?	170—300	19—21
Natural Flak Graphite	?	?	∞	120—180
Graphite from CaC ₂	?	?	∞	76—100
" Fe ₃ C "	?	?	∞	73—95
" SiC "	?	?	∞	80—110

* Diffractions were not exact.

? Disturbances due to orientation effect were visible.

4-3. 結晶粒子の大きさ

Table 2 に結晶粒子の大きさを示す諸数値を掲げてある。各数値に幅を與えてゐるのは試料結晶の大きさがその範囲に分布を持つと云う意ではなく、前述の計算値の不確定を考慮した結果によるものである。Table 1 に掲げた値は処理温度が高まるに従つて總べて増大してゐるが、その程度は原料によつて大きな差異がある。

竝行に重つた層群全體の高さを(002)線から計算すると、それは必ず(004)線からの値より大きく、その差は層面相互の規則的な重りが進んでゐる

ないと考へられる試料程著しい。それ故此の差が層間隔の不同に歸因するものであらうと云う説明¹¹⁾は、妥當なものと思はれる。黒鉛化が進んだ試料では、押出し法によつて試料棒を作ると結晶のオリエンテーションを起すことが知れてゐるが、此の現象は (001) 線の強度を異常に強くする¹¹⁾とは限らず、異常に弱くする場合もある。P. C. 系の試料では強くなるが G. L. 系の試料では逆に弱くなる傾向がある。

Fig. 4. Layer diameter

Fig. 4 は層面直径の増大を示すものである。測定値の不確定の幅の中で滑らかな曲線となる様に描いたものであるから素より正確でないが、發達の傾向は見る事が出来る。以上の數値から並行に重つた層群の外形の發達は、G. L. が最も早く P. C., Anth., C. C., A. B. と續くことが解る。

秩序層の厚さの變化を示す圖は第 1 報に掲げてある。此の値は人造黒鉛の結晶に關する Hofmann-Wilm の模型¹²⁾を正しいとした場合に、始めて結晶構造上の明らかな意味を持つ値であるが、(101) 線から計算した値は常に (112) 線からの値より小さく、殆ど 1/2 しかない。此の差が Hofmann-Wilm の模型の正しくないことによるものであるか、所謂 (103) (104) 線¹²⁾が (101) 線を亂すことによるものであるかは、分明でない*。此の様に「秩序層の厚さ」の物理的な意味は必ずしも明らかでないが、測定値としての之は同一試料に就いて非常に再現性のよい値である。Table 1 の面間距離の値は、此の程度の測定精度では黒

鉛化の結晶變化に敏感な値であるとは云い難い。

Table 2 の結晶外形に關する數値も、處理温度の高い試料に就いては測定不能である。(112) 線の半價幅の細くなることが、何はあれ原子の三次元的秩序の進みを示すものであることは確かであらう。

秩序層の厚さの増加は G. L. が飛び抜けて早く、A. B. が最も遅い。加熱黒鉛化した試料と天然黒鉛、及び分解黒鉛との差異も此處で明らかである。後者の方が遙かに層面相互の秩序性があるのである。

(* 扱つた試料中に (103) (104) 線等を明らかに觀察し得たものはなかつた。)

4-4. その他

層面間隔と並行層群の高さとの間¹³⁾には、簡単な曲線で表し得る様な關係は得られなかつた。寧ろ層面間隔と層面直径との間に稍々明らかな相關がある様に見えた。

(110) 線と (112) 線との強度比は、信賴し得る精度で測定することが出来なかつた。

5. 總括

1) 5 種類の炭素原料を加熱處理した人造黒鉛及び天然黒鉛、分解黒鉛を試料として X 線廻折を行い、加熱による黒鉛化現象を主として觀察した。

2) 黒鉛化は無秩序層格子から黒鉛格子類似の構造への連續的な變化である。その際並行層群の外形は著しく大きくなり、層面間隔は減少し、結晶の比重は増える。

3) 扱つた原料を黒鉛化し易い順序に並べると G. L., P. C., Anth., C. C., A. B. の順序となる。

4) 3200°C に黒鉛化した人造黒鉛でも、層面相互の秩序性は天然黒鉛、分解黒鉛に劣る。

終りに、名古屋大學杉山先生に、X 線實驗に就いて種々御指導賜つたことをお禮申し上げます。

以上の研究實驗には、高橋登希二、川原周作、高橋義郎、奥原滋、等が協力した。

文 献

- 1) M. V. Laue, Z. Kristallogr. Mineral, **64**, 115 (1926)
- 2) R. Brill, Z. Kristallogr. Mineral, **68**, 387 (1928)
- 3) 野田稻吉, 炭素, **2**, 76 (1951)
- 4) R. E. Franklin, Acta Cryst. **4**, 253 (1951)
- 5) B. E. Warren, Phys. Rev., **59**, 693 (1941)

- 6) P. Scherer, Kolloidchemie 3 ed. 387 (1920) Z. **105**, 118 (1943)
- 7) K. Biastoch & U. Hofmann, Ang. Chem, **53**, 327 (1940) 11) U. Hofmann & D. Wilm, Z. Elektrochem. **42**, 504 (1936)
- 8) 市瀬元吉, 炭素, **2**, 41 (1951) 12) H. Lipson & A. R. Stokes, Proc. Roy. Soc., A, **181**, 101 (1942)
- 9) J. Blasco & B. E. Warren, J. App. Phys. **13**, 364 (1942) 13) J. T. Randall & H. P. Rooksby, Nature, **129**, 280 (1932)
- 10) A. Ragoss, U. Hofmann & R. Holst, Kolloid.

炭素製品の電気比抵抗測定法

慶應義塾大学工学部 宗宮知行, 三谷和男, 齋藤正昭

Measurement of Electric Specific Resistance of Carbon Products.

Tomoyuki Somiya, Kazuo Mitani, Masaaki Saito
(Faculty of Engineering, Keio-Gijuku University)

Simple and rapid methods of electric specific resistance measurements of carbon products are described. The principles are based upon utilising the eddy current loss in the carbon products. By using these methods, the specific resistance can be measured without any works on the carbon products.

1. 緒言

一般に炭素製品の電気比抵抗測定には、製品に直流を流しての電圧降下法が使用されて居る。金層刷子の如く、比抵抗の小さいもの又は断面積の大きい電極の場合等では相当量の電流を必要とする。茲に述べる第1の方法は高周波電源を使用し炭素製品中に渦電流を生ぜしめて測定するものであつて、此渦電流により製品中に生ずる損失が製品の比抵抗と一定関係を有する事を利用したものである。この方法は(1)測定操作の簡易な事(2)電圧降下法等に起る電流導入の操作が不要な事(3)圓又は矩形断面積の製品で一樣な断面積を有する物であれば大きさの大小には無関係に測定出来る事(4)品質均一性の簡単な検査が同時に出来る點等が特徴である。第2の方法は直流の代りに商用周波数の交流を使用するのであつて、變流器を使用する事により任意の大きさの電流が得られる便宜がある。本法に電流表皮作用を加味する時は交流を使用する特徴が一層發揮出来る。夫等の方法に就いて順次記述する。

Fig. 1

2. 測定法(第1)

測定法は第1圖に示す如く、安定發振器と粗結合せる共振回路を使用し、線輪L中に試料を挿入した時、試料中に渦電流損を生じ共振回路の實効抵抗が増加する。試料挿入前と挿入後の共振回路の電圧を一定とし、今それを V とす。共振回路の抵抗を R_0 、試片挿入によつて増加した抵抗を R とする。

I_1 = 試料挿入前の共振回路電流

I_2 = 試料挿入後の共振回路電流

とする時

$$I_1 = V/R_0, \quad I_2 = \frac{V}{R_0 + R} \quad \text{となる。}$$