研究報告

束状黒鉛について*

工業技術院大阪工業技術試験所 市瀬元吉・川崎政一

Natural Fibrous Graphite

Genkichi Ichinose and Masaichi Kawasaki

(Osaka Industrial Research Laboratory of Agency of Industrial Science and Technology)

Characteristics of a natural fibrous graphite, probably mined in Ceylon, are observed and discussed.

天然黒鉛はその外観から普通鱗状および土状に分類せられるが、その間に判然とした区別があるわけではない。日本工業規格 JIS M 8601 (1952) で“リン状黒鉛とは外観がリン状、葉状、束状、針状などを示すものを大半含んでいる黒鉛をいう”と規定されているようにリン状といつてもまた判然としたものではない。

私達は東洋カーボン株式会社の好意で同社の輸入品中にあつた一塊の天然黒鉛を寄贈された。産地は不明で恐らく Ceylon のものであらうとのことであつた。これは極めて珍しいもので束状のものが広く集合して居り、Ryschkewitsch の“Graphit”¹⁾に“Stengliger Ceylon-Graphit”として図示されたものはこれと同じものと思われる。これは束状というべきもので、細かくほぐすと針状にもまた更に繊維状にもなる。ここでは束状と呼ぶことにした。

この塊は輸入鱗状黒鉛の礦石中に混在していたものだそうである。この塊が生じていた基盤岩石は不明であるが、この岩石に附いていたと思われる部分は無定形の黒鉛光沢を有する極めて硬いもので、寄贈者に原品の大部分を返却すべくこの部分共に欠き割ろうと打撃したが、罅も生ぜぬほどであつた。この部分の厚さは 1 cm 位であつた。

この硬い黒鉛質のものの上に、にわかに束状の黒鉛が生成して居り厚さ約 3.5 cm ほどである。

束を形作る繊維の方向は基底部にほぼ垂直であるが、基底から 0.5 cm 位の間は 50 度ほど傾斜している。束状部は極めて軟かく、解せば針状にも繊維状にもなる。石綿の原鉱に彷彿している。適当な束状のものを採るため引張ると基底の硬い部分からちぎれてしまう。径 5 mm 位の束は静かに曲げると鉛棒のようにたやすく彎曲し、元に戻らない。従つて特性を測定するために一定寸法のものを磨き出すには細心の注意を要し、力を加えずぎると無用の罅が出来、かつ変形するのである。

束状黒鉛は粘結材を用いなく、特定の形の試片が採れるので、種々の特性の測定が出来る。天然黒鉛を原料としての型造品は別として、純品の特性は測定値の発表が極めて少ないので、ここに報告するのである。

比重は表の如く他の鱗状黒鉛から得た値 2.291 によく一致する。ベンゾールで測定するとき認められる、やゝ大い目の数値であることも同じようである²⁾。灰分の影響ではない。

気孔度は、単結晶でないため 0 ではない。肉眼的には認め難いが繊維間等に細い罅や孔があるのである。しかし一般の炭素成形品では及び難いほどの小さい気孔度である。

灰分は天然品の値としてこれまでにない小さい値である。極めて純度が高い。

固有抵抗はこれまでに天然黒鉛の単結晶につい

* 日本学術振興会第 117 (電気用炭素材料) 委員会第 30 回 (1953 年 11 月) に報告

Table	
Density (with benzol), d_4^{25}	2.292
Apparent density	2.164
Porosity, %	5.6
Ash, %	0.65
Specific resistance	
longitudinal to fibre, ω -cm	0.00006
transversal to fibre, ω -cm	0.0012
Expansion in bromine atomosphere	
longitudinal to fibre, %	1.33
transversal to fibre, %	82.6
Anodic loss with 4N-NaOH	
(Starting current density 1 A/cm ² ; 1.25	
A const., 30 min.) (g/AH)	0.075

て報告がある。Ryschkewitsch³⁾ は網平面に沿つて $3.9 \sim 4.7 \times 10^{-5} \omega$ -cm を得、Krishnan および Ganguli⁴⁾ は Cylon 産単結晶で網平面に沿い $10^{-4} \omega$ -cm の次であり、これに垂直の方向には $2 \sim 3 \omega$ -cm の固有抵抗をもつと云い、更に Dutta⁵⁾ の報文の Ceylon 単結晶の伝導度の数値から計算して見ると網平面にそい $1 \times 10^{-4} \omega$ -cm, それに垂直方向に 1ω -cm である。

私達の使用した試片の繊維方向の固有抵抗測定は、電圧降下法によつたもので、試片寸法は長 3.08 cm, その中央部に距離 1.04 cm をもつ電圧端子を押しつけて電圧を測定したのであるが、電流端子を試片に強く押付け電流分布を完全にするように処理すると試片は曲り初める。従つてやゝ緩く押付けるためその点からも正確さを期し難い。試片の断面積は $0.937 \times 0.624 \text{ cm}^2$, 電流 4.00 A で、各面の電圧のよみは $0.40 \sim 0.45 \text{ mV}$ であつた。

固有抵抗 0.00006ω -cm は上記報告の値と次に於てよく一致している。

繊維を切る方向の固有抵抗は上記の如く電流端子で強圧で押え付けられぬのと、試料の長さ 8mm

であり、電圧端子間距離 0.30 cm であるため精度に欠ける点が多分にある。しかもこの方向の固有抵抗は上記報告の $1/100$ であつた。

いま Br 中で束状黒鉛の伸びを測定すると**、もし黒鉛結晶が完全にその網平面の方向を繊維方向に並行にならべたものであるならばその方向の伸びは 0 であるべきだが、表の如く、1.33% 起つたのである。これは結晶の配列の不整を意味し、従つてこの方向の固有抵抗の低下が起つてよい筈であるが、 $1/100$ の低下を示す主原因にはなり得ないと思う。一般に天然黒鉛は複雑な結晶集合体であり、結晶内の格子欠陥も多いものらしく、しかも 0.65 % 存在する灰分の挙動も無視出来ぬものとする。

Br 中の伸びは、他の炭素製品の測定結果を報告する時に詳しく検討するが、上述の如く繊維方向に伸びがあるにしても、それは極めて少量であつて、繊維の軸を切る方向に甚だしい伸びを示すことは、結晶網平面が殆ど完全に繊維軸方向に並んでいることを示すのである。

4N-NaOH の電解陽極として既報の方法により⁶⁾ 苛酷に使用したときの消耗は、他の人造品より 1 桁近く低い。この値は黒い炭素としての極限值であろう。

本報の試料は東洋カーボン株式会社から寄贈を受けた。また比重測定に当所技官福田秀子夫人を煩わした。茲に謝意を表する。

文 献

- 1) E. Ryschkewitsch; "Graphit" p. 127, Leipzig, (1926).
- 2) 市瀬元吉, 川崎政一: 炭素, 4, 16 (1954)
- 3) E. Ryschkewitsch; Z. Elektrochem., 29, 474 (1923)
- 4) K. S. Krishnan, N. Ganguli Nature 144, 667 (1939)
- 5) A. K. Dutta; Phys. Rev., 90, 187 (1953)
- 6) 市瀬元吉, 川崎政一; 炭素, 4, 59 (1954)

** 測定方法は近く他の人造黒鉛類の伸びの報告に詳記する