研 究 報 告

黒鉛結晶のラセン的成長について

東海電極製造(株) 技術研究所 都 竹 卓 郎

On the Spiral Growth of Graphite Crystals

By Takurō Tsuzuku

(Technical Research Laboratory, Tokai Electrode Mfg. Co., Ltd.)

Layer growth patters, concentric hexagonal and circular loops, have been observed on the artificial graphite prepared by heat-treatment of carbon black seast 116. Some electron microscope and diffraction data are given. And it is concluded that these patterns are taken as the spiral growth steps, in accordance with the prediction of Frank's theory, expected when some screw dislocation rows emerge on the crystal faces.

From the view point of dislocation theory a brief discussion is tried on certain features of graphite. The numerical values of radii of the critical nuclei are calculated $80\text{--}270\text{\AA}$ as well as the supersaturation of vapour pressure 2.5–8%. The step heights in spirals have been estimated to be $150\text{--}250\text{\AA}$, which may suggest that scores of initial dislocation with unit strength are crowded in the core. of each crystal.

A new concepts, termed as “turbinal layer structure”, is proposed to explain the characteristic structure of those crystals which produce circular growth patterns in micrograph and sporty Debye-Scherrer rings. accompanied by ellipses in diffraction diagram.

梗 概

Carbon Black seast 116 の黒鉛化試料中に六方 pyramid 型の積層結晶の存在することが、電子顕微鏡折法によつて確認された。これは Frank¹⁾の提示した“ラセン転位 (screw dislocations) を媒介とする不完全結晶の成長理論”が黒鉛の場合にも適応することを立証したものと考えられ、蒸気圧の過飽和度、結晶核の critical size 等についても、転位理論の立場からほぼ妥当な推算値が得られた。

なお黒鉛に特有のメカニズムとして、C-軸を共有する多数の積層面が互に twist した、いわば“見掛の多結晶”とも称すべき複次構造のラセン的成長が見出され、やや特異な形式ではあるが一種の polytypism として正当に意味付けられた。

これらの事象は黒鉛の構造、特性を吟味する上に転位論 (dislocation theory) 的手法の導入が可成り有効なことを示唆するものと考えられる。

実 験

ビード化していない seast 116 の微粉末をそのまま内矩 $60\phi \times 70\text{mm}$ の黒鉛ルツボに緩く詰め、通常の方法で黒鉛化処理して試料を誂えた²⁾。最高到達温度は約 2500°C 、同保持時間は2時間程度である。電顕撮影 (含廻折) では普通の振掛法によつてトレーガーに截荷、検鏡した。一部にはコントラストの向上と試料の立体構造の解析に資する目的で軽く Ge-shadow を施した。

使用電顕は日立中研所設の同社製 HU-9 型で、加速電圧 50kV (電子波の $\lambda \approx 0.054\text{\AA}$)、分解能約 $3\text{m}\mu$ 、観測対象の形大に応じ直倍 $\times 3000 \sim 12000$ の範囲で適宜観測、撮影を行つた。Micro-diffraction を主用した関係上廻折は専ら透過法によつてゐるが、補助的に暗視野像撮影、Hillier 型廻折等を適宜併用した。

観 測 結 果

A. 六方単結晶錐のラセン的形成

附載の電顕像 photo. a, b, c はこの小論の出発

点となるもので、黒鉛の实在結晶が転位 (dislocations) を内包する不完全な結晶であることの証拠と見做される。又 **photo, d** は電顕像 **a** に対応する制限視野廻折像であるが、明らかに六方的な Net pattern が与え、所与の試料が黒鉛の単結晶に他ならないことが同定される。また電顕像と廻折像の相対的な方位の対比から、前者における六方形の縁線が (100) 面に相当していることが直ちに結論される。

このような結晶は各 grid-mesh 当り 2~3 個の頻度で見出され基底面の径 1~5 μ 、高さ 50 m μ 前後のやや扁平な pyramid 型の積層構造を呈している。

その他の大部分の粒子は内部構造は明らかに黒格子への転移を示すが (D-S 廻折環を与えるという意味で)、粒子の大きさそのものはほとんど変化せず平均 30 m μ 程度の原径を保っているようである。また同じ素姓の seast 116 未処理品の EM 像には予め此種の結晶錐に対応するような径大の粒子は認められず、これらが carbon black (以下 C.B. と略記) の素粒自体から空間的な成長を遂げたものであることはほとんど疑う余地がない。

このような単結晶錐の形成過程は Frank の理論に従つて次のように理解される。

或る基底結晶核が恐らくはその生成条件に起因する何等かの moment により——我々の場合は例えば C.B. 粒子内結晶子の異方的熱膨脹に基づく干渉等——**Fig. 1** の矢符で示すような剪断歪を受けてラセン転位を内包すると、その終端が基底面 ABCD と交叉する部位には原子的尺度の不等

Fig. 1. A Step on a crystal face caused by a screw dislocation

高階段 OEE' が形造られる。黒鉛の場合には (001) が基底面となり、かつ前述のように六方形の外縁が (100) となつていていることから、このような断層 (階段) は多くの場合 (100) 面に沿うものと思われる。従つて図の S_0S_0' で現わされる転位線は (001) を概ね垂直に截ることが多いであろう (必ずそうとはいえないが……)。

このような階段部分は古典的成長理論における所謂 kossel sites の点列と見なすことができるから、成長に干渉する原子群はこの部分へ最も probable に定着し、その求心的な不均衡性及び角速度の差異と相俟つて **Fig. 2 (a)** に示すようなラセン階段を形成しつつ、理論的にはほとんど無限に成長を続け得ることになる。

Fig. 2. Form of steps on the surface of a growing crystal.

「次に、中心近傍に反対符号の転位が並列している場合にはそれぞれから発生した、互に逆捲きのラセンが同一面上で複合されて **Fig. 2 (b)** のような同心閉曲線型の階段が造られる。」またラセン的成長の過程で転位が cancel された時にも階段は閉じた形になる。我々の試料ではむしろこの Type に属するものが支配的なようであるが——pyramid 型であるため中心近傍の解像度が不良で充分に見分け難いが——その理由は明らかでない。反対符号の転位の間には elastic な相互作用が働くが、一般に予想される原始転位 (initial dislocations) の生成機構はいわゆる transient process であるからこのよう平衡状態の概念をもつて安直に割切ことはけだし正当でない。しかしわれわれの場合と比較的よく似た金属酸化物、炭化物あるいは窒化物粉末の焼結時においてもつばら closed loop steps が現われ、処理温度、時間等との間にある程度の相関が認められているようであるから³⁾、高温雰囲気中での成長では特に系統的な要因が在るのかも知れない。

またこれらの成長 pattern の形状は主として所与の結晶の対称因子により、二次的には雰囲気条件（；過飽和度）によつて定まる。黒鉛ではいうまでもなく (00 l) 面に沿つて成長が進み、六方形の自然面が現われるのは過飽和度が相対的に低い側に在ることを示す。photo. d の廻折像はこのような考証と正確に符合し、一、二散見される菊池線によつてそれが二次元結晶なりに可成り厚くまた中心部の転位線の周辺を除けばほぼ完全な構造を持つていることが窺知られる。

転位論的考察を進める上に成長ラセンの間隔と高さが重要な data となる。前者は当然成長速度に関連するものであるが、この実験では 500 ~ 1700 Å 程度の範囲内で不規則な分布を示し、雰囲気条件は可成り大幅に変動していることが予想される。後者に就ては直接これを計量する決め手がないため、先づ結晶の錐高を既述の Ge shadow から立体図法によつて求めた後、観測し得た階段数で除して大略の order を見積つた。調整時に起り得る試料面の傾斜とか支持膜の凹み等による誤差介入の危険は在るが、最終的には 200 ± 50 Å 程度と結論された。尙記述の順序が倒錯したが、photo. b, c 矢符で示す位置では成長ラセンがなんらかの obstacle に会合して屈曲し、その spacing も開大している。

B. D-S 廻折環を与えるラセン結晶

photo. e の電顕像には周縁の円く curve した patterns が見られる。前項の場合と同様、他の粒子に比べて格段に長大な径を持つていることから、それがラセン的成長によつて形成されたものであることはほとんど疑を容れない。成長に関する一般的知見からいえば、蒸気圧が比較的高い条件の下ではこのような円形の成長ラセンが generate されることになり、その限りでは別に問題はない。

ところが photo. f に掲げるその廻折図形は {h 00}, {hk0} から成る粗大な Debye-Scherrer 環を与え、かつ楕円型に伸びた衛線を伴う等の点で極めて特徴的の様相を現わしている。さらにまた photo. g において円盤状の外観を呈する結晶薄片の連鎖は、それらの一つ一つがほぼ完全な相似形を現わすこと、及び写真には逸れているが支持膜面に多くの条痕が印刻されていることから、恐

らくは試料調整の際に与えられた剪断 moment に因つて上記の型の積層結晶が劈開したものと判断される。この場合個々の開裂結晶片が矢張り粗大な D-S 図形を与えることも別に確認されている。

これらの実験結果は [00 l] を共有軸とする fibrous structure の存在、換言すれば [00 l] 以外に特定の方位を持たない twisted multi-crystal の成立を予感させる。このようないわば“見掛”の多結晶とも称すべき構造のラセン的形成は、黒鉛の面間結合力が側面方向のそれに対比して著しく微弱なことを考慮すれば別段不可解なことではないが、“回転的な積層不整に基く polytypism”という新奇な着想を含む点で、転位論自体の問題としても甚だ興味深い事象である。

Fig. 3. Twist boundary formed by a crossed grid of screw dislocations

このような結晶 Block における各 elemental sheet の堆積境界面は、基底面に平行なラセン転位の crossed grid によつていわゆる twist boundary を構成している (Fig. 3)。従つて外部から剪断 moment が賦与された場合、各転位線は自らに並行な分力によつて駆動され、次第に結晶外に逸出してそれぞれの強さ (Burgers vector) に相当する単位迂りを完結する。すなわち、この Type の結晶錐体では、迂り面が結晶の内部よりはむしろ境界面において probable に選ばれるという、極めて特異な事情が伏在する訳である。

C. 結晶成長に関する物理的諸量

Burton, Ca rea 及び Frank⁴⁾ によつて發展させられたラセン的成長の kinetics は、古典的な nucleation の理論と形式上多くの類似点を持つている。例えば後者における結晶核の critical radius (ρ_c) は成長ラセンの最小曲率に対応し、

その大きさは雰囲気条件が平衡を保っている場合、近似的にラセン週期の $1/2\pi$ と考えられている。われわれの試料ではラセン週期は $500 \sim 1700 \text{ \AA}$ の範囲で不規則に分布しているので、上記の近似をナマに用いることは多少問題があるが、一応これを試算して見ると

$$2\rho_c \approx 80 \sim 270 \text{ \AA}$$

となり、原料 CB の粒径 $200 \sim 700 \text{ \AA}$ 、同平均値 $300 \text{ \AA}$ に対比してほぼ穏当な数値となる。

次に蒸気圧の過飽和度は

$$\alpha - 1 \approx l_n \alpha = \left(\frac{\phi}{2kT} \right) \left(\frac{\rho_c}{a} \right)^{-1}$$

但し α : Supersaturation ratio

a : 原子間距離, ϕ : 結合 energy
で与えられるが, Trouton の近似則

$$\frac{\phi}{kT} \approx 3.5 \frac{T_b}{T}$$

但し T_b : 沸点, T : 温度 ($^{\circ}\text{K}$)

を用い、黒鉛の場合 $T_b \approx 4300^{\circ}\text{K}$ (昇華点), 同 $T \approx 2800^{\circ}\text{K}$ として前式に代入、整頓すると

$$\alpha \approx 1.025 \sim 1.08$$

すなわち過飽和度は $2.5 \sim 8\%$ となり、他の結晶の場合 (もちろんラセン的成長) にくらべて幾分高いが、別に当を欠く数値ではない。むしろこのことは黒鉛のラセン的成長がそれほど frequent に観測されない一半の事由とも考えることができる。(為念 nucleation のみによる結晶成長は $40 \sim 50\%$ の過飽和度が必要で殆んど比較にならない。又 Trouton の近似則の適用範囲は蒸気圧 $\approx 10^3 \sim 1 \text{ mmHg}$, $T/T_b \approx 0.8 \sim 0.5$ であり、黒鉛の蒸気圧は高温側からの外挿によつて 2660°C で約 1 mmHg とされているから⁵⁾、この面からも上記の計算値は一応無難なものと想われる)。

成長階段の高さと結晶の寸法から、黒鉛における転位線の密度を概略見積もることができる (このようなラセン結晶の連接された block を仮想して……)。既出の data の平均値——階段高 $200 \text{ \AA}$ 、底面径 3μ ——についてこれを試算すると、Burgers vector が (001) 面間隔に等しいと仮定した場合 (; unit dislocation) $3 \times 10^8 \text{ lines-cm}^{-2}$ 程度となる。これは“普通の状態に在る”

結晶の転位密度として非常に穏当な数値である。もちろん個々の結晶については、それぞれの中心部に集注している訳で、その total strength は原始転位の生成条件を判断する上に重要な factor となる。

D. 黒鉛の turbinal layer structure

photo. e~g. の電顕像及び廻折図形が、 $[001]$ を共有軸としてラセン的に形成された twisted multi-crystal に対応することはすでに述べた。この idea は次のような手順で、さらに具体的な構造概念に発展させることができる。

① 基底結晶核が buckle されて原始転位が造られる場合、C-軸に関する回転 moment が一しよに働いて Fig. 4 (a) の OAB で現わすような部分的重量が起つたとする。こういう可能性は (001) の劈開傾向が格段に著しいことから容易に期待できるし、また幾分事情は異なるが Wilman¹¹⁾ 等の rotational slip に関する研究によつて実験的にも支持される。これによつて基底面 (001) は陣笠状に彎曲し緩やかな円錐面を形造る。

Fig. 4. Schematic illustrations of the formation of "turbinal layer structure".

② 以後の成長はこの円錐面に沿つてラセン的に進行し、例えば Fig. 4 (b) に示すようなコマ型の積層結晶となる。sheet の方位は成長ラセンの 1 turn 毎に初期捩れ角 θ に相当する大きさづつ狂つて行き、円錐面の一部に垂直な入射線に対して D-S 環を与えるような構造となることは容易に背かれる。Warren⁶⁾ のいわゆる turlostratic structure という呼称は、語義的にはむしろこのような構造にふさわしいものであるが、実際の意

味内容はもちろん可成りの隔たりがある。そういう事情を一応頭に置きつつ本稿ではこの Type の構造を仮りに “turbinal layer structure” と呼んで置く。

③ 基底面の円錐化に因つて廻折図形の現れ方に特異の事情がもたらされる。すなわち Fig. 4 (b) において入射電子線と (00 l) とはいろいろな角度で交叉するが、一方逆格子空間における強度領域は 2 次元格子の特徴として (00 l) に垂直な方向へ伸びているので、正規の逆格子点から幾分ズレた位置で Ewald sphere を截ることがある。電子廻折では Ewald sphere の径が大きく実際上は平面と見做してさしつかえないから、廻折点のズレは外側に向う筈で、理論的にはその偏倚量からその立上がり角を算定することができる。このような見地に立つた場合 photo. f に見られる楕円型衛線の成因は、その長軸方向に当る sheet の外縁がもつとも大きな立上がり角を作つていると考えることによつて円滑に理解され、その傾き角度 α は楕円の長短軸の寸法を各 L, l とした時

$$\alpha = \cos^{-1} (l/L)$$

によつて $\alpha \approx 20^\circ \sim 30^\circ$ と求められる。Fig 4 (b) の model において円錐軸と [00 l] との交角 (φ) は $\alpha/2$ 程度と予想されるから、photo. e, f の試料では $\varphi \approx 10^\circ \sim 15^\circ$ で、簡単な幾何学的考察によつて前記の捩れ角は $\theta \approx 5^\circ \sim 13^\circ$ と見つめられる。

④ 最後にこの型の結晶が積層境界面に沿つて劈開される場合 (Fig. 5), 原始転位 OS_0 は迂りに対する obstacle として母体に固定され、各 sheet は Fig. 5 (a) $\rightarrow$ (b) のような形で逐一これをおかきながら迂り出て行く。その際転位の wake に沿つて folding が起り photo. g に見られるような中央部の striation が形成される。この経緯は先に筆者が指摘した黒鉛結晶子の可撓性⁹⁾を併せ考慮すれば一そう円滑に了解できる。ただし更に立入つた細部の諸点、例えばラセン転位の交叉によつて惹起される misfit energy の局部的増大とか、迂り過程における転位の増殖の問題等については更に丹念な考証を必要とする。

⑤ 要するに上記の turbinal layer structure という概念は “積層欠陥としての twist boundary がラセン階段の高さに相当する週期で繰り返

Fig. 5. Cleavage of a turbinal layered crystal.

される” 一種の polytypism の成立を期待するもので、それが結晶 sheet の回転変位によつてもたらされるとするところに大きな特色が在る。

一方 Lipson, Stokes⁸⁾ 及び Hoerni⁹⁾ によつて指摘された黒鉛の積層不整は、(00 l) 面に Burgers vector を持つ転位の分解反応によつて簡単に造ることができ、従つて translational な変位に基く普通の形の polytypism もまた理論的には充分可能視される。

結 言

転位の考えは初め金属の塑性を説明するために導入された一つの仮説であつたが、今日では多くの実験事実から帰納された、結晶固体全般に弘通する実体的存在であることが確信されている。黒鉛についてはその特異な構造と性質——単結晶が微細なこと及び機械的に脆性であること等——が障害となつて、この理論の適用を保証する決め手がなかなか得られなかつたのであるが、上記の結果はこれに一つの踏切りを与えたものと考えられる。従つて本稿で述べたような現象が特定の試料について選択的に見出されたということは、それ自体今後あらためて検討すべき問題であるにしても、なんらこの機構の一般性及び必然性を害するものではない。

要するに “転位を含まない完全結晶の成長速度は negligible small で結晶とはならない。実在する結晶は全て転位を媒介として成長したもので、その意味において不完全な結晶である” というのが最終結論である。この “実在” というものの規定の仕方が観測手段の選び方と擲んで少々面倒な詮議を要するところであるが、本報の実験結果とか他の結晶の例などを併せ考えると、通常我々が黒鉛と呼んでいるものの大部分は転位の媒介が極めて稀薄な、Frank のいわゆる minute

crystal に属するものといえそうである。

附記：本研究の遂行に当つて、只野文哉博士を始め日立中研第四研究室の各位、特に菰田孜氏に多大の御援助御協力を蒙りましたことを申し添え、深甚の謝意を表する。又理論方面のことで種々御指導、御忠言を賜わつた学習院大学大川章哉教授、名古屋大学上田良二教授に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) F.C. Frank, Disc. Faraday Soc., No. 5 (1949) p. 48
- 2) 佐々木泰一, 東海電極技報, **15**, [2] (1954), p. 5
- 3) 野中甲蔵, 電顕学会 第2回シンポジウム予稿, (昭 29), p. 13
- 4) W. K. Burton, N. Cabrera & F. C. Frank, Nature **163** (1949), p. 398
- 5) Internat. Crit. Tab. III, p. 205
- 6) B.E. Warren & J. Biscoe, Jour. App. Phys., **13** (1942) p. 364
- 7) 都竹卓郎, 科学, **23** (1953), p. 32, 又は東海電極技報, **15** (1954), p. 1
- 8) H. Lipson & A.R. Stokes, Proc. Roy. Soc. (London), **181** (1942), p. 101
- 9) J. Hoerni, Nature, **164** (1949) p. 1045 (30, 3, 7 受理)

炭 素 類 の 電 気 伝 導 度

東京大学理学部 井口洋夫 遠井量相

The Electrical Conductivity of Carbons

Hiroo Inokuchi and Kazumi Tooi.

(Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo, Japan.)

The electrical resistivity of carbons was measured by the potential drop methods. When carbons were used as powdered form, the measurement of resistivity (ρ) depended strikingly upon the compressive pressure (p), and their relation was illustrated as follows;

$$\rho = a/p + b$$

The extrapolated values of resistivity ($\rho_{\infty} = b$) were classified to next groups by their linear extensions of layer planes of crystallites ($\bar{a}$); graphite 0.029 nm , $\bar{a} > 400 \text{ \AA}$, acetylene black 0.077 nm , $\sim 40 \text{ \AA}$, pitch cokes (calcinated at $\sim 1100^\circ\text{C}$) 0.083 nm , $\sim 40 \text{ \AA}$, pitch cokes 0.26 nm , $\sim 20 \text{ \AA}$, carbon black 0.32 nm , $20 \text{ \AA} - 30 \text{ \AA}$, charcoal $\sim 10^3 \text{ nm}$, $\sim 10 \text{ \AA}$ and the resistivity of pitch is $10^7 \text{ }\Omega\text{cm}$. The activation energy ($\Delta\epsilon$) calculated from the temperature dependency of resistivity is very small, for example $\Delta\epsilon$ of carbon black is the order of $10^{-2} - 10^{-3} \text{ eV}$. While some sorts of graphites (carbon brush) have shown transition from semi-conduction to metallic conduction at a certain temperature, ranged from 400°C to 500°C .

緒 言

非金属の中でもつとも金属に近い電気抵抗値を持つ炭素の物性は、その六員環網状平面の特殊な電子状態——いわゆる π 電子の存在に基づく場合が非常に多い。

然し一口に“Carbons”(炭素類)といつても、その種類は極めて多い。まずそれを大きく分類すると、「黒鉛化し易い炭素類」と「黒鉛化し難い炭素類」の二つに分けられる*。後者に属するものとしては、ベークライトを加熱分解して得る炭素

Photo. a

Photo. c

Photo. b

Photo. d

Plate I. Hexagonal screwed crystals of graphite.

(2 頁 参 照)

Photo. e

Photo. g

Photo. f

Plate II

Conical screwed crystals of graphite (turbinal layer structure).

(2 頁 参 照)