黒鉛結晶の熱膨脹について

山口大学工学部 松 山 英 太 郎

On the Thermal Expansion of Graphite

By Eitaro Matuyama

(Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Ube)

c-dimensions of Ceylon graphite have been measured by X-ray diffraction method in the range 25–800°C with a camera specially designed for this purpose. The diameter of the camera is 24 cm, NiK α_1 rays being used for 0008 line. The shifts of the line by temperature rise are fairly large and about 4 mm per 100°C, which permit four or more diffracted lines at different temperatures to be photographed on a fixed film through a movable aperture. The changes of the c-dimensions are determined from the records obtained in this way.

An empirical formula of the c-dimensions as a function of temperature and a graphic chart plotting the measured points together with the points obtained by other authors are presented.

概 要

黒鉛結晶は異方性の異常に大きい結晶であつて熱膨脹、熱伝導、硬度、酸化速度、電気伝導¹⁾その他の電磁氣的性質等が層面(ab軸面)とそれと直角方向(c軸)について測定されるとともに理論的、とくに最近では量子力学的研究も数多く行われて注目すべき結果が得られているが、満足に測定できる大きさの単結晶がほとんど得られないことは実験上の大きな障害であつて、そのため測定値はオーダー位しか信頼されない場合さえある。たとえば電気伝導度については、KrishnanとGanguli²⁾およびDutta³⁾の測定ではa軸方向にはc軸方向より100倍ほども大きい値を得ているが、Primak⁴⁾の測定結果ではそれほどの差はなく5倍程度となつてゐる。この実験には特別に完全な結晶が用いられたが、その大きさは1.5 mm、厚さは0.1 mmに過ぎない。また、やわらかいので取扱に細心の注意が払われている。残念ながら大きい単結晶の製作はまだ試みられず、一般に炭素は3000°C程度の高温度で黒鉛化されても結晶はなお多少不完全であつて、かえつて低温度で鉄が凝固する時析出するKishがもつとも天然物に近いようである⁵⁾。

熱膨脹についてはErfing⁶⁾は小結晶をならべて板状として延びを光学的に測定しているがX線の結果とは数倍の差がある。X線回折法によると

試料は粉末でよく、結晶格子の大きさの測定精度の限度は 10^{-5} 程度^{7,8)}である。この方法は初め金属の機械的歪の測定⁹⁾に利用されたのであるが試料を電気炉中に加熱するとそのまま熱膨脹計となる。しかし最高の精度を発揮するには相当の困難をともなう。棒状試料を用いる普通の熱膨脹計では密閉された管状電気炉中の温度が一ような部分に試料を置き熱電対を用いて安全にその温度が測定されるのであるが、X線回折カメラ中に入る電気炉では、まず、その長さや大きさが制限される。そしてもつとも大切な炉の中心部にX線を通過させる二つの穴と回折線の出る窓をあけねばならない。実際炉の中心の試料の位置から見た窓の立体角はかなり大で、そのため温度の均一さは破られる。なお炉が小さいから熱電対の金属線を通じての冷却が割合に大きくなる恐れがある¹⁰⁾。金属のようなX線吸収率の大きいものでは直径1 mmの試料を用いても実際はごく表面の層から反射されるだけであるから回折線はシャープであるが、黒鉛では1 mm程度の深さのところからも反射してくるので線の巾は試料の太さと同程度となり、その位置を0.01 mm程度に決定することはかなり困難となる。

X線の測定の古い文献にはふれないことにする。セイロン黒鉛につき室温と800°Cの間で行つたNelsonとRiley¹¹⁾の測定はもつとも信頼すべきものと思われる。そのカメラはCavendish

研究所の Bragg の実験室でしばしば精密測定に用いられたもので、カメラの定数については十分検定が行われており、また温度測定では純金属を試料としその融点を直視または X 線回折により確認して熱電対を補正するもつとも確実な方法がとられている¹²⁾。

Riley¹³⁾ はまた熱力学的計算を行つている。黒鉛の c と a 軸方向とは弾性係数に大差があるから Debye の特性温度もそれぞれ 760°C, 2280°C と大きく開いてくる。したがつて 700°C 付近ではもつぱら c 軸方向の振動にエネルギーが吸収されてこの方向に延びる。この結果横の収縮が a 軸方向に起ることになる。

測定の結果は c の大きさは温度とともに放物線的に増加し、したがつて膨脹係数は温度に比例して増すことになるが 200°C と 400°C の間ではほぼ一定となつている。また a の値は 400°C で極小値を示しており理論と一致する傾向が出ている。

Walker, Mc Kinsty, Wright¹⁴⁾ は Norelco X 線回折装置に電気炉と低温装置とを付して -196°C より 1118°C の範囲にわたつて黒鉛化カーボンの層間隔を測定している。特にふんい気の影響に注目し N₂, O₂, CO₂, Ar で試みているが、その影響はみられない。回折角 2θ は 54° であり大きくない。回折線の中も約 1° であつて天然黒鉛に比べると太いがガイガ管による自記録装置のせいと測定誤差は割合に小さい。

筆者はさきに特別に作った高温 X 線カメラを用いてセイロン黒鉛試料をカーボン管中に加熱して 1000°C と 1800°C の間で a と c の値を測定した¹⁵⁾。a の熱膨脹係数は c のほぼ 30 分の 1 であつた。Nelson, Riley の結果では 400°C で一たん極小値をとり、これから 800°C まで上昇傾向をとるが、この装置では明瞭に a の膨脹による回折線のずれが写真にとられていて 1800°C における測定点はちょうど Nelson, Riley の曲線の延長についでいる。

筆者は今回多少特長のある黒鉛専用の高温 X 線カメラを作つて室温と 800°C の間で c の値を測定した。この結果と上に記した測定結果とを合せておわりにグラフで示すことにする。

高温 X 線カメラ

粉末回折法では Bragg 角 θ が 90° に近づくとともに次の式にしたがつて角の変化 Δθ は面間隔の変化に比して大きくなる。

$$\Delta\theta / \frac{\Delta d}{d} = -\tan\theta$$

だいたい 85° ぐらいが実験できる最高角であるが、利用できる特性 X 線の波長の種類がいくらかないので希望通りにはなり難い。Nelson, Riley は Mn Kα 線の 0006 の面よりの反射を用いて c の値を決定したが、θ は約 70° であつた。これは同時に 2000 面の反射より a の値を得るために選定されたものであるが、c だけであると Ni Kα 線の 0008 の面よりの反射を利用すると θ は 81° となり Δθ は約 2 倍になる。しかし面指数が大きいので反射強度は小さく、なお高温における強さの減少が著しい。高温において温度の変動が 1° 以下にとどまるように調節を続けねばならないので X 線照射時間はなるべく短かいことが望まれる。それで前実験¹⁶⁾に用いたのと同じ大きさのプレスした円板試料を用いた。結晶は板面にほぼ平行に配向しているので層面からの反射だけが強められてこれと直角な面からの反射はかすかに現れるだけである。

Fig. 1. Interior of high temperature Debye-Scherrer camera, showing furnace (A) and aperture (D) for isolating 0008 line.

カメラの構造を Fig. 1 に示す。鋳鋼製であつてフィルム面の直径は 24 cm である。0008 の線の Kα₁ と Kα₂ とは 4 mm の間隔に開いて写り、100°C 温度上昇によるこの線のずれもほぼ 4 mm である。炉の温度を 200°C づつ上げて各

温度における $K\alpha_1$ 線の回折線だけを同一フィルム上に撮影する。E はフィルムで小カセット C の下端より左に向つて挿入してある。D は露出窓でその位置は指針とカセット C の前面にある度盛板とで読みとれる。炉の温度を変え、露出窓を計算した角において逐次露出を行なう。

電気炉はカメラの直径で制限され、なお水冷筒などを中間におかねばならないのであるが、なるべく一般の管状電気炉に近いものを入れることを考えた。

A は高アルミナ円筒で普通の A 質耐火管の 2 倍以上の熱伝導率を持つている。その内径は 24mm, 長さは 100 mm, 回折 X 線射出スロットの中は 2 mm で必要な範囲にだけ開けてあり、一般用のように 180° には広げてない。別に直進 X 線の出る穴がある。材質が硬いので工作に時間がかかった。この上に電熱線を巻き内径 45 mm の耐火円筒中に入れ、中間に陶土が充してある。B は 1 mm 黄銅板製の水冷円筒で冷却水は矢のとおり順環する。炉の両端は厚さ 15 mm のアスベスト板でせんがしてある。pt 熱電対の接点を炉の中央の試料の直前において針金は 1 巻きした後炉の中央をとおり前方の口より出て炉の外側を廻つて後面よりカメラ外に出る。この熱電対は北辰検定表付熱電対と電位差計を用いて補正した。電気炉は 2.5 k.W. 定電圧変圧器を電源とし手動調節により温度変動は 800°C においても 1°C 以下に保つた。

試料の温度変化 1° によつて回折線は約 0.04 mm ずれるから、温度の変動はそれ以下にせねばならない。なおカメラ全体を一定温度に保つために、Fig. 1 のカメラの後面の板は全面冷却水に接している。また前面の蓋には銅管がハンダづけしてあつて冷却水はこれを通過後後面をへて電気炉の外の水冷円筒に入る。この水はあらかじめ電熱により 25°C 一定に保つた。

試料は 20 mg の HCl および HF 処理したセイロン黒鉛粉を 40 kg の力で接着剤を加えず直径 6 mm の円板に成形したもので厚さは約 1 mm であつた。

Fig. 2 に試料の支持棒を示す。透明石英で作り、左端く形板上に試料の黒鉛板をモリブデン板のクリップで止める。Fig. 1 のカメラの後方に

Fig. 2. Specimen holder, made of fused silica.

図には現れていないが、この棒を与える廻転装置があり、センターを合せ試料を反射角において撮影中は 10° の振巾で振動させる。この振動は小形モータの逆転により自動的に行われる。

酸化を防ぐため炉の中に N_2 ガスを充たした。99.5% 純度のボンベ入りガスを熱銅粉中をとおして酸素を除いた後、試料棒の右端より入れる。炉の付近に二つの穴があり、一つは直接炉の中に他の穴は炉の外側にガスを出し、炉の外側を廻つて回折 X 線の出る窓に通じる。電気炉の水冷円筒の回折 X 線の出る窓には 0.005 mm の Al 箔がはつてあり、炉の輻射を防ぎ N_2 ガスの対流を制限する。

カメラの検定は黒鉛試料中に少量の水晶粉末をまぜ水晶の精密面間隔の値を用いて行つた。各フィルムには 25° において黒鉛 0.008 の線を入れこの位置において $c=6.69600$ とした。この値は Nelson, Riley の実験式に 25°C を入れて計算したものである。

測定結果

25° と 100° より 800° までの 100° おきの温度で測定した。最小自乗法で求めた実験式は次のとおりである。

$$c = 6.6918 + 164.48 \times 10^{-6} t + 20.45 \times 10^{-9} t^2$$

KX.

$$\text{公算誤差} \pm 3.6 \times 10^{-4}$$

これを用いて熱膨脹率を計算すると、

$$\frac{1}{c} \frac{dc}{dt} = 24.58 \times 10^{-6} + 5.10 \times 10^{-9} t$$

Fig. 3 に上に記した諸結果をまとめて示す。図の縦軸には $\frac{c}{2}$ に相当する層間隔がとつてあつて、単位は Å または KX であり原著者のまま記入してある。

A は Walker 等¹⁴⁾ の曲線である。原著には測定点に炉中の気体 O_2, N_2, CO_2, Ar の差別がつけてあるが、ここでは全部円で記入してある。層間隔の単位は Å である。

Fig. 3. Layer spacings as a function of temperature.

- A. Walker, *et al.* Graphitized carbon.
 B. Nelson, Riley, Ceylon graphite.
 C. Matuyama, Ceylon graphite.
 D. Matuyama, Ceylon graphite.

B は Nelson, Riley¹¹⁾ の曲線である。A 曲線よりかなり低い。層間隔の単位は KX であつて Bragg のすすめる KX より Å えの換算係数 1.00202 を用いて換算すると A, B 両曲線の間隔は約 1/3 に減少する。人造黒鉛では層間隔が天然黒鉛より大きい熱膨脹係数は等しいことがわかる。

C は筆者¹⁵⁾による B の延長曲線である。

D は今回の測定である。測定点に公算誤差は大きくないが、組織的誤差があるようにみえる。恐らくその原因は熱電対温度と試料温度との差にあつて、主としてガスの対流によるものと思われる。

300° と 500°C の間で測定値は計算値より少し小さく出ている。これは Nelson, Riley と同一傾向であるがこれより計算した熱膨脹係数は彼等のようにこの間で一定とはならなかつた。

終りに研究用黒鉛のご援助を戴いている、日新黒鉛耐火株式会社社長原幾久氏に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) Grisdale, Pfister, van Roosbroeck, Bell Syst. Tech. J. 30, 271 (1951).
- 2) K. S. Krishnan, N. Ganguli, Nature 144, 667 (1939).
- 3) A. K. Dutta, Phys. Rev. 90, 187 (1953).
- 4) W. Primak, Rev. 103, 544 (1956).
- 5) P. L. Walker, Jun., George Imperial, Nature 180, 1185 (1957). L. M. Foster, G. Long, H. C. Stump, Amer. Mineralogist 43, 285 (1958).
- 6) H. D. Erfling, Ann. Phys. 34, 136 (1935).
- 7) M. E. Straumanis, E. Z. Aka, Amer. Chem. Soc. 73, 5644 (1952).
- 8) H. Weyerer, Z. angew. Phys. 8, 202 (1956).
- 9) R. Glocker, Materiaprüfung mit Röntgenstrahlen, p. 304 (1936).
- 10) 野村昭一郎, 応物, 26, 381, 昭 32.
- 11) J. B. Nelson, D. P. Riley, Proc. Phys. Soc. Lond. 57, 477 (1945).
- 12) Z. S. Basinski, J. W. Christian, Proc. Roy. Soc. A. 223, 554 (1954).
- 13) D. P. Riley, Proc. Phys. Soc. Lond. 57, 486 (1945).
- 14) P. L. Walker, Jr., H. A. McKinstry, C. C. Wright, Ind. Eng. Chem. 45, 1711 (1953).
- 15) E. Matuyama, J. Sci. Instr. 32, 229 (1955).
- 16) E. Matuyama, Nature 176, 1459 (1956).