

ノート

黒鉛の鑑別

武藤 五生*

1 緒 言

関税率表において天然黒鉛及び人造黒鉛で全重量の75%以上が105ミクロンのふるいを通過するもの並びに炭素質の黒鉛はそれぞれ税番、税率を異にする。

天然黒鉛には、結晶性が悪く不純物を多量に含有する土状黒鉛から、黒鉛化が進み結晶性が良く不純物が少ないりん状黒鉛まで多種多様の種類がある。また、商慣習上諸外国では天然黒鉛についてりん状結晶のものを Graphite、無定形状態（真の非晶質の意味ではなく単に外観上ちみつ質の微晶から成るものをいう）を Black lead と呼び、我が国では結晶質のものをりん状黒鉛、微結晶塊状のものを土状黒鉛と称している。

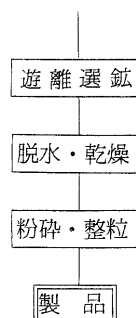
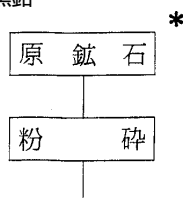
人造黒鉛は、よく知られているように黒鉛化が進み結晶性が良く不純物も少ない。しかし炭素質の黒鉛は、人造黒鉛に比較すると結晶性は悪いが不純物は少なく類似した挙動を示すことが知られている。

ここでは天然黒鉛、炭素質黒鉛、人造黒鉛及び微粉砕黒鉛の数種類について発光分光分析、示差熱分析、X線回折試験、灰分、揮発分、走査電子顕微鏡等を用い、これら各種試料の測定値から、相互に鑑別する方法を検討したので報告する。

2 黒鉛の製法

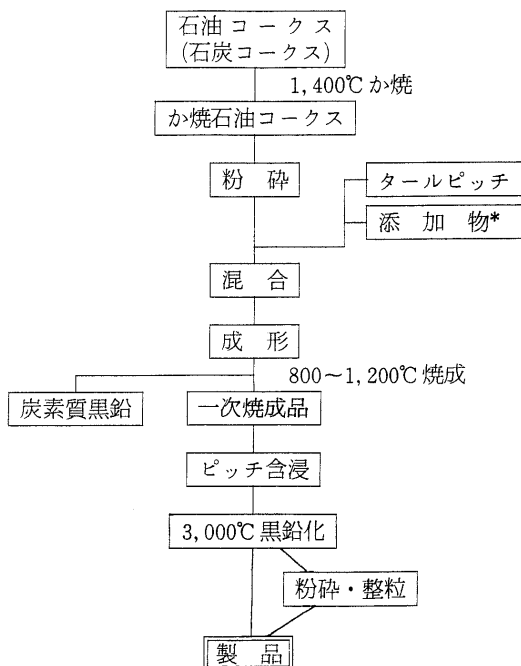
通常用いられる黒鉛の製法を簡単に記す。

2・1 天然黒鉛



* スリランカ、マダガスカル島などの変成岩（偏圧鉱物として結晶した石灰岩や片麻岩）中に折出したもので、灰分を20%以上含有する。

2・2 人造黒鉛・炭素質黒鉛



* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

* 卑金属の粉（銅，カドミウム等），人造樹脂，銀などがある。

3 黒鉛の製法

3・1 試料

りん状黒鉛： セイロン，ソ連，中国産 20 種

土状黒鉛： 韓国，ソ連，日本産 20 種

人造黒鉛： 英国，ドイツ，日本産 10 種

炭素質黒鉛： 英国，日本（石炭系・石油系）産 10 種

分析条件を同じにするため，粉碎したあと 105 で 2 時間乾燥した試料をデシケーター中に保存し分析に供した。

3・2 発光分光分析

島津製作所，平面回折格子分光写真機 GE—340 型により次の条件で測定した。

DCA 5 アンペア，露光時間 30 秒，スリット巾 13 ミクロン，回折格子 600 本/mm，乾板 KODAK SA—1，電極 炭素 - 炭素

測定結果を Table 1 に示す。

Table 1 Coexistent element in Graphite

	Si	Mg	Al	Ca	Fe	Ti	Na	K
Amorphous	+	+	+	+	Tr	Tr	Tr	Tr
Natural	+	+	+	+	+	+	Tr	Tr
Cristalline	+	+	+	++	++	Tr	—	—
Calcind	Tr	Tr	—	—	—	—	—	—
Artificial	Tr	Tr	—	—	—	—	—	—

3・3 示差熱分析

理学電機（株），TG—DTA 高温型により次の条件で測定した。

白金—白金 13%ロジウム熱電対，試料重量 7 ± 0.5 mg，標準試料 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，昇温速度 $10^\circ/\text{min}$ ，雰囲気，静止空気，感度 $\pm 250/\mu\text{V}$ ，測定範囲，室温～1,200

測定結果を Fig. 1, Table 2 に示す。

熱天秤により減量が開始した点を示差熱開始温度，また減量の終了した点を示差熱終了温度とした。黒鉛

の種類によって示差熱図形，発熱反応のピーク，発熱反応の開始温度，終了温度が異なる。また，異種の混合試料は，混合した種類の数だけの発熱反応がピークの形あるいはショルダーの形としてみられ，単一の試料に比較して幅広い発熱反応図形となる。

Table 2 Thermal reaction of Graphite

Sample $\searrow$ $^{\circ}\text{C}$	Start	Peak	End
Amorphous	490～510	660～700	880～900
Cristalline	540～670	810～980	960～1,080
Calcined	440～550	640～730	80～820
Artificial	560～640	770～860	840～910

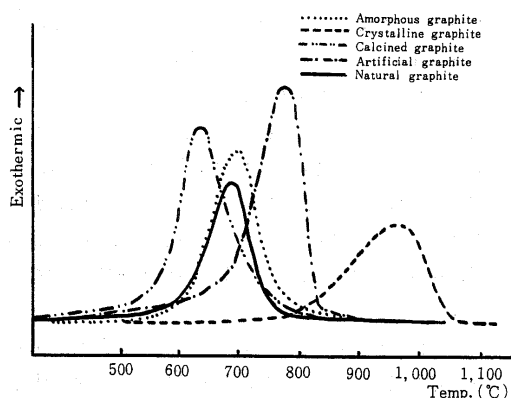


Fig. 1 Typical thermalanalytical curves of graphite

3・4 X線回折試験

理学電機（株），X線回折試験装置 D—9C 型により次の条件で測定した。

管球 Cu—K α ，フィルター Ni，管電圧 35KV，管電流 20mA，時定数 1 秒，計数フルスケール H/W は 200,000cps 2 θ 60～40°の測定は 2,000cps，ダイバージェンススリット 1°，レシービングスリット 0.15mm，走査速度 $\frac{1}{4}^\circ/\text{min}$ ，チャートスピード 10mm/min，検出器 シンチレーションカウンター。

黒鉛の種類によって結晶の発達度が異なっている。例えば，りん状黒鉛の結晶性は非常に良いが土状黒鉛

の結晶性は一般に良くない。結晶性の発達度合を見る方法として、(002) 及び (004) の d 値の測定、(002) $d = 3.34$ (2θ 26.9°) 付近の H/W (H : 高さ, W : 半値幅) の測定と 2θ $60 \sim 40$ における回折図形の違いを比較した。

測定結果を Table 3, Fig. 2 に示す。

黒鉛の種類により H/W の測定値が異なり, 2θ $60 \sim 40^\circ$ における回折図形もそれぞれ特徴的なパターンを示すことが明らかである。異種の混合試料は、非常に複雑な回折図形を示すものが多くこれらの方法による差は確認し難い。

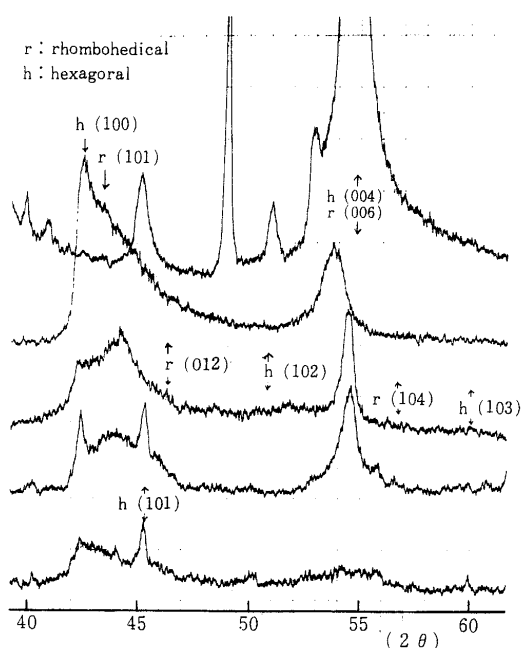


Fig. 2 X-ray diffractometry at 2θ $60^\circ \sim 40^\circ$

Table 3 Results of X-ray diffractometry

	(002) d	(004) d	(002) H/W
Amorphous	3.34	1.67	—
Crystalline	3.36	1.67	17~21
Calcined	3.34	1.68	0.5~1
Artificial	3.36~3.4	1.68	3~4

3・5 比重

空気比較式比重計により試料 1g を用い測定したが、

測定値による差はほとんど認められない。

3・6 灰分

ヤマト科学 (株), 通風筒付マッフル炉 FMN—3 型を用い JIS M 8812—3 灰分定量方法に準じて定量した。

土状黒鉛及びりん状黒鉛の灰分は多く, 炭素質黒鉛及び人造黒鉛の灰分は少ない。従って, 土状黒鉛とりん状黒鉛, 炭素質黒鉛と人造黒鉛の区別は困難である。

3・7 揮発分

離合舎, たて形管状電気炉を用い JIS M 8812 - 4 揮発分定量方法に準じて定量した。

土状黒鉛と天然黒鉛は 10% 近い値を示すがりん状黒鉛, 人造黒鉛及び炭素質黒鉛は類似した値を示す。

3・8 全硫黄分

JIS M 8813 - 3 全硫黄定量方法 (エシユカ法) により定量した。

りん状黒鉛, 土状黒鉛及び天然黒鉛の含有量は 0.1 % 以下であるのに対し, 人造黒鉛と炭素質黒鉛は 0.3 % 以上の値を示す。

比重, 灰分, 揮発分及び全硫黄分の定量結果を Table 4 に示す。

Table 4 Results of Dencity, Ash, Volatile matter and Total sulfur

	Dencity	Ash (%)	Volatile matter (%)	Total sulfur (%)
Amorphous	3 ~0.5	15 ~25	8 ~10	0.01~0.05
Crystalline	2.6~0.5	7 ~19	0.5~3	0.01~0.05
Calcined	2 ~0.5	1 ~1.7	1 ~4	0.3~0.8
Artificial	2 ~0.5	0.2~1.3	0.5~1.5	0.3~0.8

3・9 灰分構成成分の定量

3・6 項で得た灰分に含有される成分 (発光分光分析で検出された成分) について二酸化けい素, 酸化アルミニウム及び酸化チタンは重量法, 酸化第二鉄, 酸化カルシウム, 酸化カリウム, 酸化ナトリウム及び酸化マグネシウムは原子吸光光度法により定量し, 酸化物として表わした。

定量結果を Table 5 に示す。

Table 5 Analytical results in Ash (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO
Amorphous	53~68	12~24	8~15	0.5~1	1~1.5	2~3	1~5	1~2
Crystalline	46~58	7~16	11~20	0.5~2	1~4	0.5~2	1~5	1~2
Calcined	20~30	5~10	5~10	—	30~40	—	—	—
Artificial	20~30	5~10	5~10	—	30~40	—	—	—

土状黒鉛及びりん状黒鉛の二酸化けい素及び酸化第二鉄の含有量を、炭素質黒鉛及び人造黒鉛のそれと比較すると、前者は含有量が高く、後者は低い値を示す。しかし、酸化カルシウムの含有量は、前者が低く後者が高い値を示す、また、他成分については、各種黒鉛間に大きな定量値の差はみられない。

3・10 走査電子顕微鏡による観察

日本電子(株)、走査電子顕微鏡 JSM-35 型により真空蒸着装置で約 100 金蒸着した試料表面について加速電圧 25kV で測定した。

観察像を Photo. 1~16 に示す。

Photo. 1 土状黒鉛	(× 100)
Photo. 2 土状黒鉛	(× 10,000)
Photo. 3 天然黒鉛	(× 1,000)
Photo. 4 天然黒鉛	(× 10,000)
Photo. 5 りん状黒鉛	(× 100)
Photo. 6 りん状黒鉛	(× 1,000)
Photo. 7 炭素質黒鉛	(× 100)
Photo. 8 炭素質黒鉛	(× 1,000)
Photo. 9 石炭系黒鉛	(× 100)
Photo. 10 石炭系黒鉛	(× 1,000)
Photo. 11 石油系黒鉛	(× 100)
Photo. 12 石油系黒鉛	(× 1,000)
Photo. 13 人造黒鉛(粉状)	(× 100)
Photo. 14 人造黒鉛(粉状)	(× 1,000)
Photo. 15 人造黒鉛(固型)	(× 100)
Photo. 16 人造黒鉛(固型)	(× 1,000)

りん状黒鉛は微粉末にしてもりん片状が観察されるが土状黒鉛、石炭系黒鉛、石油系黒鉛などは近似した形状、表面状態が観察される、Photo. 3, 4 の天然黒鉛(韓国産)は Photo. 5, 6 のりん状黒鉛に近い形状

が観察される。このように各種黒鉛間に大きな差は観察されなかった。

4 要 約

土状黒鉛、りん状黒鉛、炭素質黒鉛、人造黒鉛及びこれらの微粉碎試料は、示差熱反応による発熱反応の状態によって大部分は区別できる。また、発光分光分析、灰分、揮発分、全硫黄分等の値及びX線回折試験において、それぞれ特徴的な挙動を示す、走査電子顕微鏡による観察では、りん状黒鉛は明らかに区別できるが、他の種類の黒鉛の鑑別については更に検討したい。

これらの方法のうち発光分光分析、灰分、揮発分、全硫黄分及びX線回折試験の結果から大部分の黒鉛は、鑑別が可能であるので、これらの分析方法は税関における黒鉛鑑別法として有効である。



Photo. 1 Amorphous graphite
($\times 100$)



Photo. 2 Amorphous graphite
($\times 10,000$)



Photo. 3 Natural graphite
($\times 1,000$)



Photo. 4 Natural graphite
($\times 10,000$)



Photo. 5 Crystalline graphite
($\times 100$)



Photo. 6 Crystalline graphite
($\times 1,000$)



Photo. 7 Calcined graphite
($\times 100$)

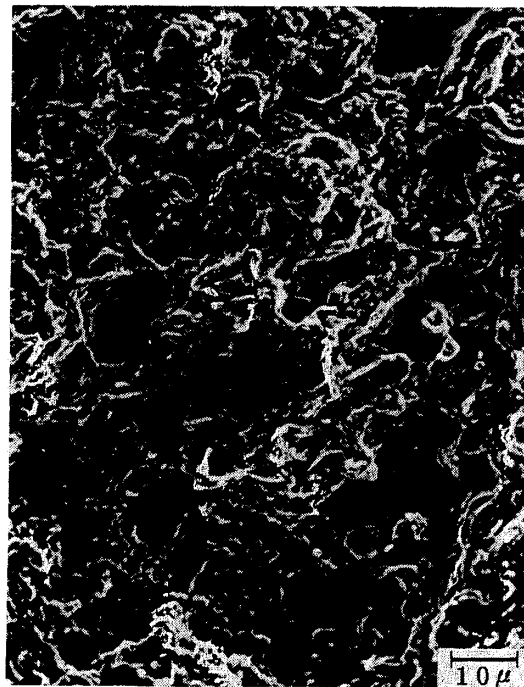


Photo. 8 Calcined graphite
($\times 1,000$)

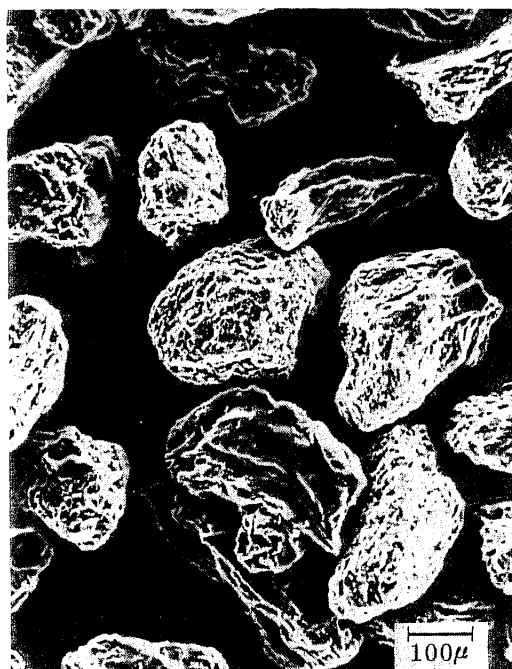


Photo. 9 Coal graphite ($\times 100$)



Photo. 10 Coal graphite ($\times 1,000$)



Photo. 11 Petroleum graphite
($\times 100$)



Photo. 12 Petroleum graphite
($\times 1,000$)

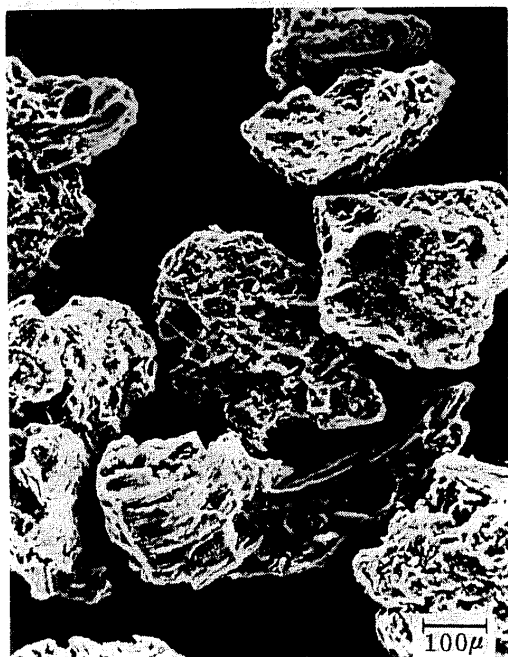


Photo. 13 Artificial graphite
(Powders) ($\times 100$)



Photo. 14 Artificial graphite
(Powders) ($\times 1,000$)

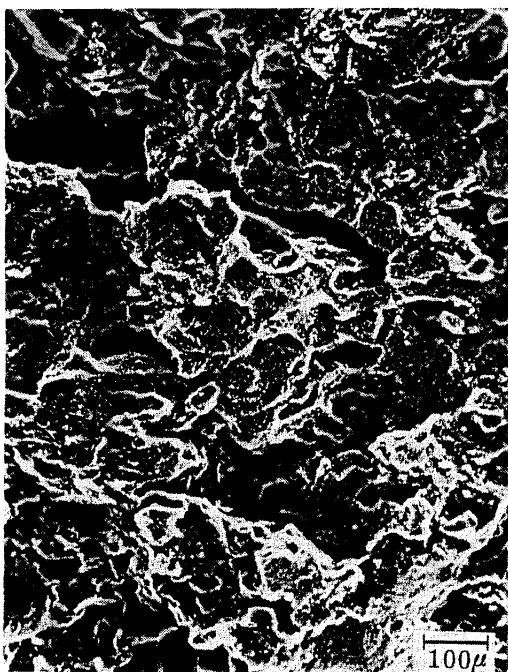


Photo. 15 Artificial graphite
(Unwrought) ($\times 100$)

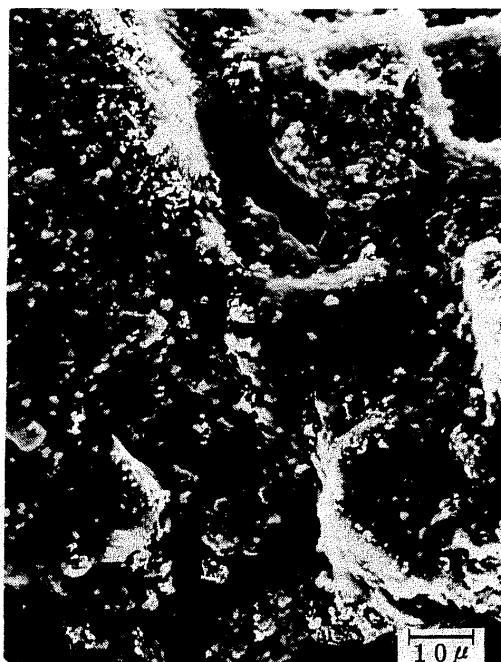


Photo. 16 Artificial graphite
(Unwrought) ($\times 1,000$)

文 献

- 1) 武井 武：“新しい工業材料の化学・炭素と黒鉛製品”，金原出版
- 2) 水島三知他：“材料化学シリーズ 3・炭素材料”
- 3) 窯業協会編：“窯業工学ハンドブック” 技報堂
- 4) 坪谷幸六：“資源鉱物ハンドブック” 朝倉書店

Identification of Type of Graphite

Itsuo MUTO*

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo-shi, Chibaken, 271 Japan.

Quantitative and qualitative estimation by density, ash contents, volatile matter contents, total sulfur contents, transformation thermal analysis and X-ray diffractometry has been developed for the discrimination of amorphous graphite.

By thermal analysis, amorphous graphite and calcined graphite showed exothermic change at 500 to 820. While the crystalline graphite and artificial graphite showed exothermic phenomenon at 540 to 1,080. Generally, X-ray diffractometry gave satisfactory results on various type of graphite. Thermal analysis, X-ray diffractometry, density and ash contents were recommended for the discrimination of various type of graphite.

- Received Sept. 16, 1980 -