気相分解黒鉛-臭素残存化合物の熱膨張*

矢 島 聖 使**平 井 敏 雄*** 青 木 興 一***

Thermal Expansion of Pyrolytic Graphite-Bromine Residual Compound

by

Seishi YAJIMA, Toshio HIRAI and Koichi AOKI

(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

Investigations have been made on the thermal expansion behavior in the c-direction of pyrolytic graphite bromine residual compounds (PG (Br), 0.9~5.5 weight percent bromine) within the temperature range of 20~1 000°C. The thermal expansion consists of three stages: the first stage below about 120°C, the second stage 120~300°C, and the third stage above about 300°C. The thermal expansion coefficient in the third stage increases linearly with the amount of bromine. The expansion under heating-cooling cycles shows a thermal hysteresis which relates to the existence of bromine. The observed behavior is explained, using a model which considers the bromine to be ionically bonded to carbon near room temperature (1st stage) and to vaporize with increasing temperatures to make gaseous bubbles within the lamellar structure of the graphite crystal (2nd stage). After 2nd stage PG(Br) expands according to the ideal gas law (3rd stage). The calculation of the thermal expansion coefficients is based on the Griffith's crack model employed by Martin and Brocklehurst. The experimental results are in good agreement with the calculated values.

(Received May 24, 1969)

1 緒 言

気相分解黒鉛（以下 PG と略記する）は高温材料^{1,2)}および粒状核燃料の被覆材³⁾として実用化され、また PG の電子装置への応用が検討されている⁴⁾。

近年、さらに新しい材料を開発する目的で、PG に他元素を添加した PG 化合物の研究が多く行なわれるようになった。PG 化合物は、PG 沈着化合物（たとえば、PG-B、PG-Si）と PG 層間化合物（たとえば、PG-Br、PG-K）^{5,6)}とに大別できる。PG 層間化合物は黒鉛の層間に他元素が拡散侵入したもので、一般に不安定である。この PG 層間化合物から添加元素を十分に放出させると、わずかに添加元素が残存した安定な化合物ができる。これが PG 残存化合物である。これら PG の化合物は PG とは異なった諸性質を示し、新しい用途が期待される^{7,8)}。

Brocklehurst⁹⁾ は多結晶体黒鉛-臭素残存化合物（臭素濃度、約 0.1 wt% および 6 wt%）の熱膨張を測定し、臭素添加に伴う熱膨張率の異常な増大を観察した。Martin と Brocklehurst¹⁰⁾ は熱処理をした PG を用いて作った PG-Br 残存化合物（臭素濃度、約 15

wt%）について、試料にかかる荷重を変えて、沈着面と垂直方向（c-軸方向）の熱膨張を測定した。その結果、多結晶体黒鉛-臭素残存化合物の場合と同様な熱膨張挙動を示すことがわかった。また、昇温過程と降温過程では熱膨張量が異なるという熱履歴現象を認めた。かれらは、PG-Br 残存化合物の c-軸方向の異常に大きな熱膨張を、臭素が気体状態で黒鉛層間に存在し、これが昇温につれて気体として熱膨張を行ない、層間を押し広げるというモデルにより説明した。しかし、このモデルでは、200~300°C より高温領域での熱膨張の状態と熱履歴現象を説明することができない。

本研究では Martin と Brocklehurst¹⁰⁾ が用いた PG 試料と同様な PG 試料を使用して、PG-Br 残存化合物を作り、その熱膨張と臭素濃度（約 0.9~5.5 wt%）との関係について研究した。その結果に基づいて、約 300°C 以上の高温領域における熱膨張挙動と熱履歴現象とを説明した。

2 実 験

2.1 試 料

本実験で用いた PG 試料は間接加熱法により 2 000°C で沈着生成したあと、3 000°C で熱処理を行なったものである。そのおもな性質を Table I に示す。こ

* 原稿受理 昭和44年5月24日

** 正 会 員 東北大学金属材料研究所 仙台市片平丁

*** 東北大学金属材料研究所 仙台市片平丁

Table I. Some physical properties of PG used in this work.

C-spacing (c_0)	6.72 Å
Thermal expansion coefficient (α_0)	$28.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
Electrical resistivity (ρ_a)	$2.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
(ρ_c)	$2.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
Density	2.18 g/cm ³

の試料から沈着面に垂直方向に 3 mm の厚さで、約 4 mm 角の試片を切り出し、以下に述べるような方法により PG-Br 層間化合物および PG-Br 残存化合物を作製し、熱膨張を測定した。

2.2 PG-Br 層間化合物の作製

PG-Br 層間化合物の作製には Fig. 1 に示すような硬質ガラス製の装置を用いた。まず PG 試片を石英バスケットに入れて、スプリング・バランスにつるし、系内を約 10^{-2} mmHg まで排気したあと、0°C^{*1} に保った臭素のためのコックを開き、臭素を反応系内に満たし、

Fig. 1. The experimental apparatus for bromination.

室温で PG 試片中に臭素を拡散侵入させた。臭素の侵入量は石英スプリング・バランス（感度：78.88 mm/g）の伸びをカセットメータ（精度：1/100 mm）で読み取るにより測定した。PG 中の臭素濃度の最大のもは C_8Br の組成をもつものであり、この場合の臭素の炭素に対する重量比は 0.83 である。以下、臭素濃度は次式のような重量パーセントで示すことにする。

$$(\text{臭素重量}/\text{炭素重量}) \times 100$$

本実験では種々の臭素濃度をもつ PG-Br 層間化合物を作製した。

2.3 PG-Br 残存化合物の作製

上記の反応装置で適当な臭素濃度に到達した試片を臭素ふん囲気から空気中に取り出すと、大部分の臭素は試片から逃散し、一部の臭素が残存する。PG-Br

*1 臭素蒸気圧：76 mmHg、この温度を高くすると臭素気圧が高くなり、試片が急速に臭素を吸収し、割れを生ずるため低温に保った。

層間化合物から放出した臭素量は試片の重量減少を測定することにより決定した。この測定において重量変化がほとんどなくなった試片を本実験では PG-Br 残存化合物として、その熱膨張を測定した。

2.4 熱膨張測定

熱膨張の測定は黒鉛製のディラトメータを用いて行なった。測定温度範囲は室温から約 1000°C までであり、PG-Br 残存化合物の c-軸方向について測定した。使用した装置の概略を Fig. 2 に示す。膨張量の検出は最小目盛り 10 μm 、可変範囲 10 mm のダイヤル・ゲージを主として使用したが、臭素濃度の大きい試片については 10 μm まで読み取りのできるカセットメータを使用した。膨張計の補正は試片と同程度の厚さの石英ガラスを用いて行なった。

Fig. 2. Thermal expansion apparatus.

Martin と Brocklehurst¹⁰⁾ は試料にかかる荷重を変えて熱膨張測定を行なったが、本実験では Fig. 2 に示したように、試料にかかる荷重はディラトメータの中央にある黒鉛棒の重量だけであり、いずれの測定においても 100 g であった。高温における黒鉛の酸化を防ぐために、下方から窒素ガスを流し、窒素ガスふん囲気中で熱膨張を測定した。試片温度は白金-白金・ロジウム 13% 熱電対を試片下部に接触させて測定した。熱膨張の測定は試料温度を約 50°C または 100°C 上昇させるごとに、その温度に約 10—15 min 保ち、試料温度が一定になったあとに膨張量の読み取りを行なった。

3 実験結果

3.1 侵入臭素の放出

前述したように PG-Br 層間化合物を囲む臭素ふん

Fig. 3. Debromination curve of a PG-Br lamellar compound (C_8Br) in air.

囲気を取り去ると、試片中の臭素が放出をはじめる。 C_8Br の組成の PG-Br 層間化合物の脱臭素過程を Fig. 3 に示す。侵入臭素は臭素ふん囲気を取り去ると同時に放出をはじめ、放出量は50時間で全臭素侵入量の約85%に達する。

約1500時間空气中に放置すると臭素の放出量はほとんど検知できないほどに減少する。臭素濃度の小さな試料ではより短時間で臭素の放出量が検知できなくなる。臭素の侵入量 (PG-Br 層間化合物中の臭素濃度) と残存量 (PG-Br 残存化合物中の臭素濃度) との関係を Fig. 4 に示す。図中には Hennig¹¹⁾ による天然黒鉛および人造黒鉛粉末への臭素侵入量と残存量との関係も併記した。

Fig. 4. Correlation between the bromine concentrations in PG-Br lamellar compound and PG-Br residual compound. Hennig's data¹¹⁾ for artificial and natural graphite are shown by the dotted and dashed lines, respectively.

3・2 PG-Br 残存化合物の熱膨張

空气中に放置して残存臭素濃度が 2.12 wt% になった PG-Br 残存化合物試片の熱膨張を Fig. 5 に示す。図中の数字は同一試片についての熱膨張測定の回数を示している。昇温-降温の各サイクルの前後での試片の重量変化を調べた結果、9回目までは各サイクルごとに残存臭素量が少しずつ減少していることが認められた。

Fig. 5. Thermal expansion cycles of PG-Br residual compound (Original Br concentration: 2.12 wt%, and 1, 3, 5... show the numbers of thermal cycles).

10回目以後では残存臭素量は変化せず、熱膨張および収縮は同一の曲線を示すようになった。図に示したように、昇温過程では100~120°Cの温度で大きな熱膨張がはじまり、120~300°Cの温度範囲で温度の増加とともに急速に熱膨張率が増加する。約300°C以上の温度では熱膨張率はやや小さくなると同時に、温度による変化がなくなり、熱膨張量と温度とは直線関係となる。本実験では300°C以上の広い温度範囲における直線的な熱膨張の領域から PG-Br 残存化合物の熱膨張率を求めた。熱膨張率 α_c は、温度 ($T^\circ K$) — 熱膨張量 (ΔL) の関係における高温領域の直線部分の傾きを、室温における試片の長さ (L_0) で割った値から求めた。すなわち

$$\alpha_c = \frac{1}{L_0} \times \frac{\Delta L T_1 - \Delta L T_2}{T_1 - T_2} \quad (1)$$

である。降温過程での収縮は、昇温過程での熱膨張とは一致せず、同一温度において試片の長さは降温時のほうが昇温時より大きい。しかし、室温近くではもとの試片の長さと同しくなる。

本実験では PG-Br 残存化合物をあらかじめ高温で脱臭素処理をしていないため、昇温-降温サイクルを繰り返すに従って前述したように臭素濃度は減少し、ついには一定となる。この試片の各サイクルにおける熱膨張率と熱膨張測定前の臭素濃度との関係を Fig. 6 に示す。図中の数字は同一試片についての熱膨張実験のサイクル数を示す。同図中において白丸で示した測定値は、臭素濃度の異なる他の試片についての測定結果である。この結果から PG-Br 残存化合物中の臭素濃度と熱膨張率とは直線関係にあることがわかる。

● : Specimen shown in Fig. 5 and 1,2,3--- show the numbers of thermal cycles
○ : Another specimens

Fig. 6. Relation between thermal expansion coefficient and bromine concentration of PG-Br residual compounds. The calculated values are shown by the solid line.

4 考 察

PG-Br 残存化合物の c-軸方向の異常に大きな熱膨張の挙動は他の材料ではほとんど見られず、黒鉛と同様な層状構造をもつ雲母類について類似の現象が報告されているにすぎない¹²⁾。いずれの場合も、それらの熱膨張の挙動は試料の中に含まれている気ほうと密接な関係があると考えられている¹⁰⁾。Martin と Brocklehurst は前述のような PG-Br 残存化合物の c-軸方向の大きな熱膨張は臭素気ほうが気体膨張則に従って熱膨張を行ない、これが黒鉛の層面間を広げることに関与すると考えた。

Martin と Brocklehurst¹⁰⁾ の提唱したモデルによれば、臭素は室温ですでに気ほうとして存在し、温度上昇とともに気体膨張を行ない、試料内部で圧力 (P) を増してゆき、ある温度 (T_B) で P が層面間の結合力 (F) と試料にかかる荷重 (S) の和よりも大きくなったときに気ほうが体積膨張をはじめる。このとき、

$$P = F + S \quad (2)$$

であり、また P および F は次式で表わすことができる。

$$P = nkT/\pi r^2 c_s \quad (3)$$

$$F = \left[\frac{\pi \gamma G}{2(1-\sigma^2)r} \right]^{1/2} \quad (4)$$

ここで、 n : 気ほう中の臭素分子の数

k : ボルツマン定数

r : 気ほうの半径

c_s : 臭素の入ったときの炭素網面間隔

γ : 気ほうの表面エネルギー

G : 黒鉛の剛性率

σ : 黒鉛のポアソン比

したがって(2)式より、

$$S = P - F = \frac{AT}{r^2} - \frac{B}{r} \quad (5)$$

ここで、 $A = nk/\pi c_s$ 、 $B^2 = \pi \gamma G/2(1-\sigma^2)$ であり γ 、 G 、 σ の温度変化が大きくないから、 A 、 B は定数と考えられ、(5)式は S と T の間の直線関係を示している。Martin と Brocklehurst は荷重 (S) と急速な膨張をはじめる温度 (T_B) の実測値に(5)式をあてはめ、温度 T_B における r 、 p 、 n の値としてつぎのような値を報告している。

$$r = 0.024 \text{ cm}$$

$$P = 4.2 \times 10^4 \times T_B \text{ dynes/cm}^2$$

(荷重をかけない場合には約16気圧)

$$n = 4 \times 10^{10}$$

T_B °K 以上に加熱すると気ほうの径が増加し、このために平均の層面間隔を増加させ、この結果 c-軸方向の大きな熱膨張を引き起こす。

PG-Br 残存化合物の c-軸方向の熱膨張率を α_c とすれば、気ほうの体積変化は全部 c-軸方向の伸びに寄与するから(1)式はつぎのようになる。

$$\alpha_c = \frac{1}{L_0} \left(\frac{dL}{dT} \right) = \frac{1}{V_0} \left(\frac{dV}{dT} \right) \quad (6)$$

ここで、 V は臭素蒸気の全体積、 V_0 は室温での体積を示す。 N を気ほうの数とすれば、

$$V = N\pi r^2 c_s$$

であるので、

$$\frac{dV}{dT} = 2\pi N c_s r \left(\frac{dr}{dT} \right) \quad (7)$$

また、(5)式において温度と気ほうの径との関係は、

$$T = \frac{r^2 S}{A} + \frac{B r^{3/2}}{A}$$

となる。したがって (dT/dr) は次式で表わせる。

$$\frac{dT}{dr} = \frac{2rS}{A} + \frac{3B}{2A} \times r^{1/2} \quad (8)$$

(3)、(4)、(7)、(8)式を(6)式に代入すると

$$\frac{1}{\alpha_c} = \frac{V_0}{Nnk} \times S + \frac{3V_0}{4nNk} \left[\frac{\pi \gamma G}{2(1-\sigma^2)} \right]^{1/2} \times r^{-1/3} \quad (9)$$

となる。Martin と Brocklehurst は PG と PG-Br 残存化合物の c-軸方向の室温での長さの差より、 Nnk/V_0 の値として 4.2×10^3 を算出し、 α_c の値を求めた。この結果は実測の値よりも2けたほど小さい。この理由としてはかれらが室温において臭素は気ほうとして存在しているとして計算を行なっているためと考えられる。そのために高温領域における熱膨張率の変化を説明することができない。

PG-Br 層間化合物の電気抵抗測定の結果によると¹³⁾、本実験の PG-Br 残存化合物の臭素濃度範囲では、臭

素濃度の増加に伴い層面内の電気抵抗は減少する。これは臭素が炭素網面の π -電子をとり、イオン化して黒鉛中のホール濃度を増加させ、このホールにより電導度が増すからであると考えられている。したがって、室温では臭素は気体状態として存在するよりも、黒鉛と臭素がイオン結合の状態にあると考えられる。また、著者らが PG-Br 残存化合物の粉末を電子顕微鏡で観察したとき、試料に電子線を当てると数秒のうちに層面方向に気ほう状のものが広がり、粒外に出て行くのが見られた。小さな粒ではその際に粒全体が動いた。これは電子線が当たることにより試料温度が上昇するために黒鉛-臭素の結合が切れて、臭素が気体となって気ほうを作り、温度上昇とともに層面間を広げ粒外に出て行くことを示していると考えられる。電気抵抗および電子顕微鏡観察の結果も合わせて考察すると、PG-Br 残存化合物の熱膨張はつぎのように説明できる。

室温では黒鉛-臭素のイオン結合により、臭素が黒鉛構造中に固定されているが、温度上昇とともに結合力が弱まり、約 120℃ 以上では臭素のガス化が起こる。

このガス化過程には大きな体積変化が伴う。この変化が Fig. 5 に示されている 120~300℃ での急速な熱膨張に対応する。このときに Martin と Brocklehurst の求めた、半径 0.024 cm で 16 気圧の蒸気圧をもつ臭素気ほうができはじめると考えられる。温度上昇とともに臭素気ほうの数は増し、約 300℃ で試料中の臭素がほとんど全部気化する。この温度以上で PG-Br の残存化合物の膨張は臭素の気体膨張によって引き起こされる。

この場合の熱膨張率 α_c は(9)式で表わされ、臭素濃度を変えた場合には臭素気ほうの数 (N) だけが変化すると考えられる。したがって(9)式はつぎのように書くことができる。

$$\alpha_c = N \times \frac{nk}{V_o} \times \left(S + \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi r G}{2(1-\sigma^2)r}} \right)^{-1} \quad (10)$$

ここで臭素濃度を c wt% とすれば(10)式はつぎのようになる。

$$\alpha_c = 2.1 \times 10^{-3} \times c \quad (11)$$

(11)式により熱膨張率を計算すると Fig. 6 の実線で示したようになり実測値とよい一致を示す。以上のような昇温過程を考えると実験結果がよく説明できる。降温過程では、温度の低下に従って臭素蒸気圧は小さくなるが、昇温時に臭素ガスにより黒鉛結晶子の層面間が広げられ、その広がりの方角は結晶子の並び方によって異なるために、結晶子間には不均一な力がかかり結晶子の配列に乱れが生じていると考えられる。この結晶子配列をもとにもどそうとする層面間の結合力および c -軸方向の外力(荷重)が、それに対抗している

臭素蒸気圧よりも小さいために膨張に対して収縮が遅れ履歴が現われる。温度が十分に低くなってからは再び臭素が炭素網面との反応を行ない PG-Br のイオン結合を回復し、臭素蒸気圧が急速に小さくなり、結晶子間の乱れも急速に解消されるのであろう。

上述した結果および考察をさらに確証づけるために現在、高温における PG-Br 残存化合物の構造、電気抵抗・ホール係数を測定中である。

5 総 括

3 000℃ で熱処理をした PG を用いて作った PG-Br 残存化合物(臭素濃度、0.9~5.5wt%)の c -軸方向の熱膨張を室温から 1 000℃ の温度範囲で測定した。この結果を要約するとつぎのようになる。

- (1) 昇温過程：室温~約 120℃ では大きな熱膨張を示さない。120~300℃ では温度の増加とともに急速に熱膨張率が増加する。約 300℃ 以上では熱膨張率は一定となる。
- (2) 約 300℃ 以上の温度範囲における熱膨張量の温度に対する直線的な増加より、PG-Br 残存化合物の熱膨張率 α_c を直線部分の傾きより求めた。 α_c はまた臭素濃度の増加とともに直線的に増加する。
- (3) 降温過程 1 000~300℃ ではゆるやかに収縮し、収縮の割合は温度の下降とともに大となる。150~100℃ では急激に収縮し、それ以下の温度でははじめの状態に近くなる。
- (4) 降温過程での熱膨張量は昇温過程でのそれよりも大きく、熱履歴現象を示す。
- (5) PG-Br 残存化合物の熱膨張機構をモデル化して示すとつぎのようになる。

室温~120℃：炭素-臭素が結合した PG-Br 化合物としての熱膨張を行なう。

120~300℃：炭素-臭素の結合が切れ臭素のガス化がはじまり、臭素気体が黒鉛の層面間を広げ、 c -軸方向を膨張させる。温度上昇とともに臭素気体の量は増す。

300~1 000℃：臭素が全部気体となり、臭素は気体としての熱膨張を行なう。この臭素の気体膨張により PG は c -軸方向に膨張させられる。

1 000~150℃：気体臭素の圧力は徐々に下がるが、広げられた PG 結晶子配列をもとにもどす力は臭素蒸気圧よりも小さい。

150~100℃：炭素-臭素の結合が回復するために臭素蒸気圧がほとんどなくなり、急速な収縮を起こす。

100℃~室温：PG 結晶子配列がもとの状態に近い形にもどり、PG-Br 化合物としての挙動を示す。

- (6) 上述したように、PG-Br 残存化合物の熱膨張は PG 中の臭素の状態変化によって説明ができる。臭

素の気化過程を考慮に入れて、Griffith のクラックモデルを使い α_c を計算した。この結果は実測値とよく一致している。

終わりに、本研究に対し有益な討論をくださった東大工学部高橋洋一博士、また PG 試料および熱膨張測定装置の一部を提供してくださった日本カーボン株式会社に感謝の意を表します。

(昭和43年9月21日 日本金属学会第63回秋期大会, 昭和43年11月29日 第21回炭素材料研究発表会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 本田英昌, 日本金属学会誌, **25**, 80 (1961).
- 2) 矢島聖使, 平井敏雄, 日本金属学会会報, **5**, 704(1966).
- 3) 矢島聖使, 平井敏雄, 炭素, No. 41, 26 (1965).
- 4) 竹谷謙一, 奥山直樹, 炭素, No. 49, 24 (1967).
- 5) Klein, C. A., and M. P. Lepie, Solid State Electronics, **7**, 241 (1964).
- 6) Yajima, S., and T. Hirai, J. Mater. Sci., **4**, 416, 424 (1969).
- 7) Rüdorff, W., Z. anorg. Chem., **245**, 383 (1941).
- 8) Schleede, A., and M. Wellmann, Z. Phys. Chem., **18**, 1 (1932).
- 9) Brocklehurst, J. E., Nature, **194**, 247 (1962).
- 10) Martin, W. H., and J. E. Brocklehurst, Carbon, **1**, 133 (1964).
- 11) Hennig, G. R., "Progress in Inorganic Chemistry" **1**, 125 (1959) Interscience
- 12) Hidenert, P., and G. Dickson, J. Res. Nat. Bur. Stand., **35**, 309 (1945).
- 13) Blackman, L. C. F., J. F. Mathews, and A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., **256**, 15 (1960).