直接加熱法により生成した気相分解黒鉛中に 生じる温度勾配

平井敏雄*

(昭和43年3月28日受理)

Temperature gradient developed across the thickness of
resistance-grown pyrolytic graphite

By Toshio Hirai

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

Pyrolytic graphite was prepared by resistance heating of graphite substrate at the deposition temperatures of 1550-2270°C, the gas pressures of 5-50 mmHg, and a gas flow rate of 640 cm³/min. To determine the temperature drop established across a layer of pyrolytic graphite, radial holes about 2 mm in diameter were drilled down to the interface between the deposits 0.36-3.05 mm thick and the graphite substrate. The whole was then heated to various temperatures by passing the requisite currents.

Temperature gradient obtained was 140°C/mm for the deposit (type-(a)) prepared at temperatures below about 1800°C, and 350°C/mm for the deposit (type-(b)) prepared above about 2000°C. An estimate of the c-axis thermal conductivity was made, and it was found to increase from 0.015 to 0.04 w cm⁻¹ deg C⁻¹ over the temperature range of 1600-2000°C for the type-(a) pyrolytic graphite and to increase from 0.02 to 0.03 w cm⁻¹ deg C⁻¹ over the range 2000-2400°C for the type-(b) pyrolytic graphite. Annealing effect was discussed.

1. 緒 言

気相分解黒鉛(Pyrolytic Graphite, 以下PGと略記する)は炭化水素ガス(メタン, プロパン等)を, 1500~2200°Cの温度に加熱した黒鉛基体上で, 気相分解することによって生成される。基体の加熱は二通りの方法で行なうことができる¹⁾。一つは, 基体および沈着生成物(PG)を熱絶縁材を使わずに直接通電あるいは高周波により加熱する方法(直接加熱法)で, 他の一つは, 基体を外部の加熱体から間接的に加熱する方法(間接加熱法)である。

PGを直接加熱法で生成した場合, 基体と接触した部分の性質は表面(沈着面)の性質と異なることはよく知られている^{2)~7)}。これは, 沈着面に垂直方向の熱伝導度(κ_c)が水平方向の熱伝導度(κ_d)に比べて低いために, 加熱された基体に沈着生成した生成物の厚さ方向に温度勾配が生じるからである。したがって, 沈着生成物の内面は沈着温度(直接加熱法では表面温度)よりも高い温度で焼鈍されていることになる。Fischach⁸⁾は, 2150°Cで生成

したPGについて, 2400~3000°Cの温度範囲で熱処理を行ない, 構造および物性は焼鈍温度と焼鈍時間に著しく影響されると報告している。直接加熱法で生成したPGの構造あるいは諸物性を調べる場合には, 特にその厚さが厚いときには, 生成過程で沈着生成物中に生じた温度勾配を考慮することは重要である。

本報告では, 種々な生成条件のもとで直接加熱法により生成したPGについて, その内部に生じる温度勾配を調べた結果について述べ, 焼鈍(熱処理)効果について考察した。また, PG中に生じた温度勾配から, 沈着面に垂直方向の1600~2400°Cの高温領域における熱伝導度の算出を試みた。

2. 実験方法

本実験で用いたPGは, すでに報告したように⁹⁾ 黒鉛基体に電流を通じて抵抗加熱(直接加熱)することにより表面温度(沈着温度)を一定に保ち, プロパンガスを減圧状態で気相分解して生成した。生成装置および生成条件を簡単にFig. 1およびTable 1に示す。また, 生成したPGの諸性質をTable 2に要約して示す。

* 東北大学金属材料研究所

Fig. 1 Apparatus for pyrolytic graphite formation (direct heating method).

- (A) Furnace
 ① Water-cooled metal vacuum chamber
 ② Water-cooled copper electrode
 ③ Graphite socket
 ④ Graphite heater (substrate) (B)
 (B) Substrate

Table 1 The preparation conditions of pyrolytic graphite (Propane gas flow rate; $640\text{cm}^3/\text{min}$).

Sample	Deposition temperature (°C)	Gas pressure (mmHg)	Deposition time (min)	Thickness (mm)
A	1550	50	30	1.61
B	1550	50	60	1.05
C	1550	50	120	2.40
D	1750	50	30	0.96
E	1750	50	60	1.60
F	1750	50	120	3.05
G	2060	5	60	0.36
H	2060	5	120	0.70
I	2060	10	60	0.65
J	2060	10	120	1.15
K	2060	10	~120	1.24
L	2060	50	45	0.90
M	2060	50	90	1.85
N	2270	10	30	0.39
P	2270	10	60	0.76

Table 2 Properties of two types of pyrolytic graphites.

Sample	(a)	(b)
Deposition temperature (°C)	1550~1750	2060~2270
Density (g/cm^3) ¹⁰⁾	1.2~2.0	2.1~2.2
Unit cell height ($\text{\AA}$) ¹¹⁾	6.85~6.95	6.76~6.80
Crystallite size ($\text{\AA}$) ¹¹⁾		
L_a	70~100	400~1000
L_c	70~100	200
Preferred orientation parameter, β (deg) ¹²⁾	30~40	20
Electrical resistivity (ohm-cm)		
ρ_a	5×10^{-8}	5×10^{-4}
ρ_c	5×10^{-8}	5×10^{-1}

Table 1 に示した生成条件で PG を生成したのち、加熱部 (Fig. 1④) を取出し、Fig. 2 に示すように直径約 2 mm の穴を沈着生成物と黒鉛基体の境界まで開け、再度加熱部を炉に設置したのち、真空中 (約 10^{-8}mmHg) で、必要な電流を通じて種々な温度に加熱した。沈着生成物の表面の温度 (T_{out}) と黒鉛基体の温度 (T_{in}) は光

Fig. 2 Specimen for the measurement of temperature gradient developed across the thickness of pyrolytic graphite.

- ① Surface of deposit
 ② Deposit (pyrolytic graphite)
 ③ Graphite substrate
 T_{out} ; Surface temperature
 T_{in} ; Substrate temperature

高温計で測定し、沈着生成物中に生じた温度勾配を調べた。測定した温度について、石英ガラス窓による吸収および黒鉛基体とPGの表面輻射率の補正を行なった。測定誤差は $\pm 20^\circ\text{C}$ 程度であった。

温度差($T_{\text{diff}} = T_{\text{in}} - T_{\text{out}}$)を測定したのち、その試料を樹脂に埋込み沈着面に垂直方向に切断したのち簡単に研磨し、沈着生成物の厚さを移動読取顕微鏡(精度: $1/100\text{mm}$)で測定した。測定は20ヶ所について行ない、その平均値をとった。

3. 実験結果および考察

3.1 表面と基体の温度差

表面温度(T_{out})と基体温度(T_{in})の関係の代表例をFig. 3およびFig. 4に示す。Fig. 3は 1750°C の比較的低い温度で沈着生成した構造的によくないPG(試料-F), Fig. 4は 2060°C の高温で生成した構造的によくPG(試料-I)について求めた結果である。Fig. 3およびFig. 4において、○印はその試料の沈着温度(T_{dep})を示している。測定値(●)は昇温および降温を不規則に数回サイクルすることによって求めた。各測定値は原点を通る直線を示し、熱サイクルによる差はなかった。

Fig.3 Relationship between the surface temperature and the substrate temperature for sample-F.
 T_{dep} (deposition temperature): 1750°C
Thickness of the deposit: 3.05mm

Fig.4 Relationship between the surface temperature and the substrate temperature for sample-I.
 T_{dep} (deposition temperature): 2060°C
Thickness of the deposit: 0.65mm

Fig.5 Relationship between the surface temperature and the substrate temperature.

このことは、昇温および降温過程に試料が後述するような熱処理効果を受けていないことを示している。各試料についての表面温度と基体温度の関係をまとめてFig. 5に示す。各直線の勾配はPG試料の厚さおよびその構造によって異なる。Fig. 5には、Mooreら³⁾およびMorant⁶⁾の結果を併記した。Mooreらは本実験と同様な方法で、厚さ2.65 mmのPG中に生じる温度勾配を調べた。一方、Morantは直接加熱法により2200°Cの沈着温度で生成した厚さ2.4 mmのPGを厚さ0.3 mmの薄片に分割し、各試片の電気的性質を測定した。その結果、基体と接触したところの試片は3050°Cで熱処理をしたものと同じ性質をもち、沈着生成物中には350°C/mmに相当する温度勾配が生じていることを明らかにした。

各試料について、沈着温度とその温度における基体温度との差($T_{diff} = T_{in} - T_{out}$)を、それぞれの厚さに対して描いた結果をFig. 6に示す。Fig. 6は温度差が厚さに比例することを示している。本実験の結果はMooreらおよびMorantの結果とよく一致している。Fig. 6からわかるように、沈着生成物中に生じる温度差は、沈着温度が1550~1750°Cの比較的低温のもの(a)と、

Fig. 6 Effect of the thickness on the temperature difference between the substrate and the deposition surface.

T_{dep} : Deposition temperature
(a) Deposition temperatures of 1550 and 1750°C
(b) " " of 2060-2280°C

2000°C以上の高温のもの(b)とで異なる。(a)では沈着生成物中に生じる温度勾配は140°C/mmであるが、(b)では350°C/mmもの急な温度勾配になる。すなわち、温度差は次のように示すことができる:

(a) 低温沈着生成物では、

$$T_{diff} \div 140 \cdot x, (^\circ\text{C}),$$

(b) 高温沈着生成物では、

$$T_{diff} \div 350 \cdot x, (^\circ\text{C}).$$

ここで、 x は沈着生成物の厚さ(mm)である。(a),(b)試料の違いはTable 2に示したそれぞれの構造の差に起因すると考えられる。

3.2 熱伝導度

沈着生成物の厚さおよび沈着生成物中に生じた温度勾配から、PGの沈着面に垂直方向の熱伝導度(κ_c)を求めることができる。

いま、定常状態における全熱流を F 、面 L_1, L_2 における温度を T_1, T_2 とすると、熱伝導度の平均値 $\bar{\kappa}_c$ は、

$$\bar{\kappa}_c = B \cdot F / \Delta T \quad (1)$$

で与えられる。ただし、

$$B = \int_{L_1}^{L_2} (1/A) dL, \quad (2)$$

$$\Delta T = T_1 - T_2, (T_1 > T_2) \quad (3)$$

である。ここで A は面の面積である。

一方、高温においては輻射による伝熱が支配的となる。温度 T_2 の物体表面から放出される熱エネルギーは、

$$F = \sigma \cdot \epsilon \cdot A \cdot T_2^4. \quad (4)$$

ここで、 σ はシュテファン-ボルツマン定数($=5.77 \times 10^{-12} \text{ watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{deg}^{-4}$)、 ϵ は全輻射率である。(1),(2),(4)式より、

$$\bar{\kappa}_c = B \cdot \sigma \cdot \epsilon \cdot A \cdot T_2^4 / (T_1 - T_2). \quad (5)$$

本実験においては、熱伝導度は沈着面と垂直方向にのみ生じると仮定すると、沈着生成物は板状とみなすことができるので、(2)式に示した B は次のようになる:

$$B = (L_2 - L_1) / A = x / A. \quad (6)$$

ここで、 x は沈着生成物の厚さである。また、 ϵ の値として0.76を用いると(5)式は、

$$\bar{\kappa}_c = 4.4 \times 10^{-12} \times x (\text{cm}) \cdot T_2^4 / (T_1 - T_2). \quad (7)$$

となる。

(7)式を用いて、各試料の熱伝導度を計算した結果をFig. 7に示す。Fig. 7において、横軸には温度として $(T_{in} + T_{out})/2$ を目盛った。低温沈着生成物(a)の $\bar{\kappa}_c$ は高温沈着生成物(b)のそれよりもかなり大きい。

Fig. 7 The c-axis thermal conductivity at high temperatures.
 T_{dep} : Deposition temperature

Fig. 8 Unit-cell height as a function of log heat treatment time at several temperatures.⁸⁾

熱伝導度における (a), (b) 試料の違いは, Table 2 に示した配向性係数と電気抵抗に特に関係があると考えられる。Fig. 7 には Moore ら⁸⁾の結果を併記した。本実験の結果と彼らの結果との差は, ϵ の値のとり方および解析方法の違いによる。

3.3. 熱処理効果

Fischbach⁸⁾によって調べられた熱処理効果の一例を Fig. 8 に示す。Fig. 8 は, 2150°C の沈着温度で間接加熱法により生成した PG を, 2400~3000°C の温度範囲で時間を変えて熱処理したときの面間距離の変化を示している。Fig. 8 から明らかなように, 熱処理時間が 100 分程度では約 2400°C 以上で熱処理効果があらわれる。

たとえば, 直接加熱法により 2000°C で PG を生成する場合には, 沈着生成物の厚さが約 1.2 mm になると基体と接触した部分は少なくとも 2400°C 以上になるので, ガス圧力が 10 mmHg では沈着時間が 100 分以上, 50 mmHg では約 60 分以上で基体と接触した部分は熱処理効果を受ける。しかしながら, 1700°C 以下の比較的低温で生成する場合には, かなりの厚さまでこの効果はあらわれないと考えられる。

基体と接触した部分の性質変化は, 熱処理効果に加えて内部応力の影響^{5), 7)}にもよる。

4. 結 言

1. 沈着生成物の表面温度と黒鉛基体温度の関係は原点を通る直線になる。

2. 沈着温度とその温度における基体温度との差 (T_{diff} °C) は, 沈着生成物の厚さ (x_{mm}) と直線関係にある。この関係は, 沈着温度が 1550 ~ 1750°C の比較的低温で生成した PG では,

$$T_{diff} = 140 \cdot x,$$

沈着温度が 2000°C 以上の高温で生成した PG では,

$$T_{diff} = 350 \cdot x$$

で示すことができる。

3. 沈着面に垂直方向の熱伝導度は, 高温沈着生成物よりも低温沈着

生成物の方が大きい。

4. 沈着生成物中に生じる温度勾配および PG の熱伝導度はその構造性と密接な関係がある。

5. 直接加熱法により 2000°C 以上の沈着温度で PG を生成する場合には, 熱処理効果および内部応力の影響の検討はきわめて重要な問題である。

終わりに, 本実験をご指導下さいました東北大学矢島聖使教授ならびに有益なご討論をいただきました大阪大学佐野忠雄教授および Jet Propulsion Lab. の Dr. D. B. Fischbach に感謝します。また, 本実験に種々協力下さった東北大学金研千葉義治氏にお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 矢島, 平井; 日本金属学会会報, 5, 704 (1966)
- 2) A. G. R. Brown and W. Watt; Proc. Conf. on Ind. Carbon and Graphite, Soc. Chem. Ind., London (1958), p. 86
- 3) A. W. Moore, A. R. Ubbelohde, and D. A. Young; Brit. J. Appl. Phys., 13, 393 (1962)
- 4) 野田, 稲垣, 加藤, 田中; 工化, 65, 463 (1962)
- 5) L. C. F. Blackman and A. R. Ubbelohde; Proc. Roy. Soc., London, 266, 20 (1962)
- 6) R. A. Morant; Brit. J. Appl. Phys., 17, 75 (1966)
- 7) A. W. Moore, A. R. Ubbelohde, and D. A. Young; Proc. Roy. Soc., A, 280, 153 (1964)
- 8) D. B. Fischbach; Jet Propulsion Lab. Tech. Rep. No. 32-532 (1966)
- 9) S. Yajima, T. Satow, and T. Hirai; J. Nucl. Mat., 17, 116 (1965)
- 10) S. Yajima, T. Satow, and T. Hirai; J. Nucl. Mat., 17, 124 (1965)
- 11) T. Hirai and S. Yajima; J. Materials Sci., 2, 18 (1967)
- 12) T. Hirai; J. Appl. Phys., 38, 902 (1967), Trans. Jap. Inst. Met., 8, 190 (1967)

記 事

学 振 第 1 1 7 委 員 会

昭和43年9月26日(木)午前10時から、東京都文京区東大赤門脇学士会館分室において炭素材料第117委員会第101回会議が開催された。

当日の出席者は野田委員長はじめ、委員および代理を含めて48名、下記の研究資料が提出された。

- 117-101-A1 炭化の構造的研究(第1報)炭化初期における球体の変化 資技試 本田英昌他
- 117-101-A2 炭化の構造的研究(第2報)炭化初期におけるX線回折図ならびにキノリン不溶分の変化 資技試 本田英昌他
- 117-101-A3 Mesophase についての一二の観察 群大工 大谷杉郎他
- 117-101-A4 加圧焼成したピッチコークスについて 大工試 松尾寛二他
- 117-101-A5 二置換ベンゼン誘導体の加熱変化 群大工 大谷杉郎他
- 117-101-A6 示差熱天秤による多環芳香族誘導体の加熱変化の検討 群大工 大谷杉郎他
- 117-101-A7 アンスラキノン誘導体の加熱変化 群大工 大谷杉郎他
- 117-101-A8 フッ化カルシウムおよび窒化ホウ素共存下における炭素の加圧加熱処理 名大工 稲垣道夫他
- 117-101-A9 炭化の構造的研究(第3報)石炭および初期炭化物の孔隙構造 資技試 本田英昌他
- 117-101-A10 Graphitization of Carbon

under High Pressure Mie Univ., T. Noda
117-101-A11 Effect of Pressure on Graphitization of Carbon I. Heat Treatment of Soft Carbon under 1, 3 and 5 kbar

Nagoya Univ., M. Inagaki

117-101-A12 炭素の高圧加熱処理における実験上の諸問題と実験結果の再検討 名大工 稲垣道夫他

117-101-A13 高圧下加熱処理炭素の構造変化に及ぼす炭素材料内での温度および圧力勾配の影響についての検討 名大工 稲垣道夫他

117-101-B1 ブラシと銅リングの接触抵抗(2) 富士カーボン工業 浅井米四郎他

117-101-B2 車両用(電車)炭素ブラシの障害調査 鉄研 国分欣治

117-101-C1 Optical Absorption of Neutron-Irradiated Graphite JAERI T. Iwata

117-101-C2 電子照射した黒鉛における80°K以下の電気抵抗の回復 原研 岩田忠夫他

117-101-C3 黒鉛硝酸塩残留化合物の構造と物性 名大工 稲垣道夫

117-101-C4 多環芳香族化合物の種類と黒鉛化過程におけるX線パラメーターとの関係 群大工 大谷杉郎他

117-101-C5 3.5 ジメチルフェノール炭ならびに石油コークス黒鉛化物の歪 ϵ_0 と格子定数 C_0 について 資技試 本田英昌他