文 献 紹 介

原子炉用黒鉛の製造と特性 (II)

(A/conf. 8/p/534 U.S.A. 23 June 1955)

L. M. Currie

V. C. Hamister

H. G. MacPherson

東海電極製造株式会社名古屋工場 塩 見 昭 (抄訳)

IV 物理的性質

市販の原子炉用黒鉛は結晶黒鉛と Cross-linking intercrystalline carbon との混合物である。したがって物理的性質は両方の影響を受ける。理想的にはこの二つの成分の相対的影響による基礎的な物理的性質を解析することが望ましい。今日までは黒鉛結晶の理論のみが量的に研究されてきた。したがって構造によつて決定される黒鉛の諸特性は量的に議論できない。以下物理的性質の議論は単結晶の性質より始め、できたら黒鉛の特性をこれに結びつける。

結晶構造

黒鉛結晶は強固に結合しれ六角形に並んだ原子の面とその面を緩く結んだ構造よりなっている。Bernal によれば第2図に図解してあるように一つおきに層面が相似的に並んだ構造である。黒鉛の構造は Howe によつて詳しく論じられている。

黒鉛化についての X 線的研究

天然黒鉛およびカーバイドの分解によつて作られた人造黒鉛はほぼ完全な構造をもつた大きな結晶を有している。その結果第2図に示す結晶から期待されるすどい X 線廻折線をもっている。石油コークスは 3000°C に至る黒鉛化温度の違いで色々の結晶構造のものができるが決して天然黒鉛の完全さにはおよばない。

一般にこの黒鉛化工程は3つの段階に分かれ最初の段階は 450°C までの石油残渣の加熱である。そのとき重合して芳香族の網目を作り固まる。こ

の段階では X 線検査は芳香族の網目の重なりを示す。第2の段階は約 2000°C にまで加熱するとき起る。この間に面の成長に伴い明らかなガスの発生がある。この点では粒の大きさは考えられるが完成した黒鉛の特性は見られない。一般的に考えられている像は平行面の可成りの堆積はあるがこれらの面は相互にほとんど無秩序である。第2図に示される構造は炭素を 3000°C にまで加熱した黒鉛化の最終段階に起る。この最終黒鉛化段階の研究に X 線廻折法を用いて多くの努力がなされた。

a, b, c は正六角晶形の軸である。
4つの黒い原子からなる六角晶形の
単位結晶を太い線で示してある。

第2図 黒鉛格子

結晶の大きさの測定に X 線廻折線の中を用いるのは定性的値しか得られない。定量的研究に対しては Warren 等が用いた方法にしたがい歪による揺りを粒の寸法による揺り、および積み重なる不整による揺りと分け X 線廻折線の形を

Fourier 解析しなければならない。

X 線データと矛盾しない結晶模型が Franklin¹⁴⁾ によつて提出され Houska と Warren¹⁵⁾, Bowman¹⁶⁾ によつて違つたサンプルに用いられた。この模型は近接する層面が互に理想黒鉛型であるかまたは無秩序に配位しているかを単に考えたものである。もし理想黒鉛の場合は層間隔 $a_3 = 3.35 \text{ \AA}$ であり、無秩序な配位であれば層間隔 $a_3' = 3.44 \text{ \AA}$ である。不完全黒鉛は結晶の C 軸に沿つて統計的に両者が混在していると考えられる。これらの仮定に基き隣り合つた 1 対の層が本質的に 3 つの自由度をもつて配位している確率 P が計算できる。自由度の第 1 は (*ool*) 反射からはかされる見掛けの層間隔 $\bar{a}$ で、簡単に 2 つの異なつた間隔の重み付平均である。即ち $\bar{a}_3 = Pa_3 + (1-P)a_3'$ 。第 2 は (*ool*) 線の捩りの形の解析により層間隔の無秩序の程度が得られ、 $(1-P)a_3'$ の値が与えられる。第 3 は更に複雑な (*hkl*) の反射の解析により P の値が導かれる。

Warren と Houska はこの解析を 2300°C にまで加熱したカーボンブラックに適用して理想黒鉛の配位確率 P は 0.25 にすぎないことを発見した。H. S. Pattin と J. C. Bowman はコークスとランプブラックの P の値は焼成温度の函数であることを見出した。 3000°C に焼成したランプブラックの P の値は約 0.33 である。Bowman の測定値は下に示すようにこれを裏付けている。

焼成温度 ($^\circ\text{C}$)	P (規則配列した層対の確率)
2000	0.20
2200	0.55
2400	0.73
2600	0.82
2800	0.89
3000	1.00

結局層間隔が $3.44 \text{ \AA}$ から $3.35 \text{ \AA}$ に変つて行くにしたがつて積み重なつた平行面が整列されて行くこの模型は一般的にかなり確実性をもつものと云える。

熱的性質

熱的性質は高温域と低温域に分けて議論するの

が便利である。極低温域では黒鉛結晶の本質的な異方性がはつきりしている。これはある熱的性質の方向的異方性のみならず温度によつての變り方に現はれる。一方高温域では方向的異方性は残るが温度による性質の変化は特別に不規則ではない。特別な性質は現在討論されている。

比 熱

高温域においては比熱 C_p は 300°K における $2.05 \text{ cal/g atom}^\circ\text{C}$ から約 2000°K の古典的な値の約 $6 \text{ cal/g atom}^\circ\text{C}$ に温度上昇とともに近づく。文献¹⁶⁾に発表されている数値を第 16 表に示す。

第 16 表 C_p ($\text{cal/g atom}^\circ\text{C}$)
の代表的な値

$T^\circ\text{K}$	C_p	$T^\circ\text{K}$	C_p
300	2.05	1000	5.14
500	3.49	1250	5.53
700	4.48	1500	5.75

低温域においては極く最近理論的にも実験的にも興味をもたれている。それは比熱が約 $20^\circ\sim 60^\circ\text{K}$ ¹⁷⁾ の全温度にわたつて T^2 に比例するということである。 $1.5\sim 10^\circ\text{K}$ の低温域においては変化は $T^{2.4}$ と思はれる。この現象の理論は未だ議論の段階である。低温における比熱が T^2 に比例するということは黒鉛結晶のような異方性物質の振動スペクトルを取扱う 2 つの方法で説明されている。一つは純粹に幾何学的な考え方 (Krumhansl and Brooks)¹⁸⁾ で 2 次元系のスペクトルは近似的特性から C_p が T^2 に比例するという Born-Von Karman の取扱を基にしたものである。もう一つは小松、永宮¹⁹⁾ は分子面の曲げ振動として面外振動を考えた。即ち無限体の弾性スペクトルは振動数 (f) と波長 (λ) の間に $f\lambda = V$ の関係をもつ。ここで V は本質的に一定の伝播速度である。曲げの波に対しては $f\lambda^2 = C$ となり群速 $df/d(1/\lambda)$ は一定でなく $f^{0.5}$ で変化する。この関係を 3 次元の黒鉛に拡張すると C_p が T^2 に比例することになる。この二つの見方は一致させることができる。そして Newell²⁰⁾ および Eatherly and Krumhansl²¹⁾ による最近の独立の研究は本当に二つの特徴が恐らく存在すること

を示した。結合手の曲げでは曲げのモードは最近傍の隣接同志の間に強力な相互作用を生じ板の曲げ近似に全く似たスペクトルが現われる。したがって比熱の一般的特徴が理解でき、ベンゼンの分子力恒数を Born-von Karman の式に用いて計算すると実験と半定量的に一致することができ

熱伝導度

人造黒鉛は室温で異常に高い熱伝導度を有している。金属と違って黒鉛中の熱の流れは格子の振動によって行われる。格子熱伝導度はつぎの式で与えられる。

$$K = \gamma C_v l V$$

ただし、 K = 熱伝導度 (異方性体に対しては正確な形ではこれはテンソル方程式となる)。 γ = 形状係数 (等方性体では $1/3$)、 C_v = 比熱、 l = 平均自由行路、 V = 平均格子波群速度。

1000°C 以上の温度では T^{-1} で変化する l を除きこれらの値は徐々に温度にしたがつて変り、実験と一致する。Johnson⁹⁾ は多くの黒鉛熱伝導

度を測り、つぎの第 17 表に示す数値を得ている。そしてこの測定精度内では電気伝導度と熱伝導度は十中八、九まで対応する。 25°C の熱伝導度に換算して Johnson の数値を再計算すると比抵抗 (Ohm-cm) と熱伝導度 (cal/sec cm $^\circ\text{C}$) との積として 0.00030 の数値が得られる。この結果は熱伝導度は本質的に電子的でないから Wiedemann-Franz の法則には無関係である。同様に Neubert²²⁾ も熱伝導度と電気伝導度との関係に注目した。彼の熱伝導度の測定値を第 9 表に示す。

Neubert²²⁾ によると抵抗と熱伝導度との積は室温で 0.00032 である。

Powell²³⁾ や Powell と Schofield²⁴⁾ の数値から計算すると平均値として 0.000307 の K_p を得る。Micieski⁹⁾ は Kohlrousch の熱伝導度測定法を用いて K_p を直接測り 0.000323 (25°C) を得た。

室温で容易にしかも正確に測れる電気抵抗からこの関係を用いて黒鉛の室温の熱伝導度を計算し

第 17 表 黒鉛の熱伝導度 (粒に平行)

コークス源	押出し品の直径	混合物中の最大粒の大きさ	ピッチ透過	K 決定の平均温度 (t°)	熱伝導度 K (cal/sec-cm- $^\circ\text{C}$)	比抵抗 ($10^{-3}\Omega\text{cm } 25^\circ\text{C}$)	$K_p \times 10^3$
A	18''(455 mm)	$\frac{1}{8}$ '' (3.2 mm)	no	58.8	0.268	1.090	0.281
A	18'' "	$\frac{1}{8}$ '' "	no	58.0	0.258	1.176	0.303
A	12''(305 mm)	$\frac{1}{16}$ '' (1.6 mm)	no	57.4	0.274	1.115	0.305
A	3''(75 mm)	$\frac{1}{32}$ '' (0.8 mm)	no	54.0	0.324	0.911	0.295
A	3'' "	$\frac{1}{32}$ '' "	yes	47.3	0.428	0.663	0.284
A	4''(100 mm)	$\frac{1}{32}$ '' "	no	59.3	0.257	1.118	0.305
A	4'' "	$\frac{1}{32}$ '' "	no	50.8	0.382	0.748	0.286
A	2''(50 mm)	flour only	no	45.7	0.357	0.827	0.295
A	2'' "	" "	yes	46.2	0.370	0.788	0.291
B	18''(455 mm)	$\frac{1}{8}$ ''	no	53.3	0.341	0.844	0.288
B	12''(305 mm)	$\frac{1}{16}$ ''	no	52.7	0.355	0.791	0.281
B	4''(100 mm)	$\frac{1}{16}$ ''	no	51.7	0.364	0.806	0.293
B	2''(50 mm)	flour only	no	46.1	0.400	0.684	0.274
B	2'' "	" "	yes	42.0	0.51	0.546	0.278
C	12''(305 mm)	$\frac{1}{16}$ ''	no	56.8	0.353	0.809	0.286
C	4''(100 mm)	$\frac{1}{32}$ ''	no	49.5	0.415	0.688	0.286
C	2''(50 mm)	flour only	no	45.1	0.397	0.722	0.286
C	2'' "	" "	yes	44.9	0.375	0.830	0.311
D	2'' "	" "	no	42.6	0.419	0.684	0.286
D	2'' "	" "	yes	46.9	0.409	0.718	0.293
E	2'' "	" "	5 times	40.1	0.451	0.654	0.295

でもほとんど間違いなく、もし

$$K(\text{cal/cm-sec-}^{\circ}\text{C}) \times \rho(\text{Ohm-cm}) = 0.00031$$

の式に 25°C での測定値を入れて熱伝導度を求めると誤差は 5% の範囲であると信じられている。

温度による熱伝導度の変化は多くの研究者により測定されている。その一部を第 3 図に示す。データは 25°C の値に対する % で打点してある。

カーブ 1: Powell²³⁾
 " 2: Powell と Schofield²⁴⁾
 " 3: Odening と Zaffarano⁹⁾
 " 4: Jain と Krishnan²⁵⁾
 " 5, 6: Micinski と Downey⁹⁾

第 3 図 黒鉛の熱伝導度と温度との関係

この外 Micinski と Gardner⁹⁾ が Powell と Schofield の苦心になる高温法により測定した多くの値がある。石油コークスの粒に垂直な黒鉛の熱伝導度は $1500\sim 1900^{\circ}\text{C}$ の範囲で $0.055\sim 0.08 \text{ cal/sec-cm-}^{\circ}\text{C}$ である。粒に平行な値はこれより高い。Jain と Krishnan の 1825°C の値は $0.096 \text{ cal/sec-cm-}^{\circ}\text{C}$ であることはこれを支持している。

實際上室温以下の K は重要ではないが黒鉛の構造と放射線照射障害²⁶⁾についての有用な情報が 100°K 以下の温度の熱伝導度の研究によつて得られている。

最近 Smith²⁷⁾ は実験的によく結晶の発達した数種の天然および人造黒鉛の低温の熱伝導度を測つた。それは比熱と同様大体温度の二乗に比例して変る。これは低温では平均自由行程 l が結晶の境界散乱によつて決り、しかも一定であるなら考えられる。これより以前の測定は熱伝導度が T の高べき $T^{2.7}\sim T^3$ に比例して変ることを示したが熱伝導度が粒子の結合の状態に鋭敏である結果

と解釈される。

第 4 図 黒鉛の低温熱伝導度

黒鉛の熱膨張

結晶黒鉛の熱膨張は非常に異方性がある。X 線廻折を使つて Nelson と Riley²⁸⁾ は細く粉碎したセイロン黒鉛 (4% 灰分) の熱膨張を 15°C から 800°C まで測定した。彼等は結晶の a 軸方向の熱膨張は室温で ($0\sim 150^{\circ}\text{C}$) $-15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を示し負であることを発見した。膨張は温度が上るにつれて正になるが 400°C で 0 となり $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ で平均 $9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を示す。C 軸方向の膨張は非常に大きい。 $15^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$ で $283 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である。

幾らか不完全な結晶のある純粋な黒鉛 (石油コークスよりの人造黒鉛) を用いて Walker McKinstry と Wright²⁹⁾ は非常に注意して $-196^{\circ}\sim 1118^{\circ}\text{C}$ までの C 軸方向の層間間隔を X 線廻折で測定した。間隔の変化はこの温度範囲で直線的であり、熱膨張は $286 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である。これは Nelson と Riley とよく一致している。

Bowman⁹⁾ は X 線廻折により非常に結晶の大きさおよび結晶化程度の異つた石油コークスの C 軸の膨張の違いを測定した。結晶化程度の違いは一つのコークスは 2000°C まで加熱し、他の一つは 3000°C まで加熱することにより得られた。 2000°C で処理したサンプルは C 軸間隔が $3.41 \text{ \AA}$ であり、 3000°C のものは $3.36 \text{ \AA}$ であつた。この二つのサンプルの結晶の大きさは C 軸の方向にそれぞれ $160 \text{ \AA}$ と $600 \text{ \AA}$ であつた。これらの違いに関わらず二つのサンプルの C 軸における熱膨張は $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ の間で $2/1000$ の実験誤差の違いしかなかった。したがつて結晶化の程度は

黒鉛結晶の熱膨張に何等影響はない。

黒鉛の見掛けの熱膨張とそれを構成する結晶のそれとの間の関係は二次的である。3つのお互に垂直な方向に測った線膨張係数より計算した体膨張係数は2000°Cのもので $87 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、3000°Cのもので $56 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を示し 35% の違いがある。更に線膨張係数より計算した多結晶黒鉛の体膨張係数を第 9, 11, 12, 14 表に示してあるが、Nelson と Riley のデータより計算した結晶の体膨張係数 $253 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ よりいじむるしく低い。結晶の膨張と多結晶のそれとの間の関係は多結晶黒鉛の線膨張係数の異方性が明らかに黒鉛の結晶の異方性に起因するということである。例えば 3000°C に熱処理した石油コークス粒の熱膨張が Micinski⁹⁾ によつて interferometer method により測られた。粒は特に外観に筋のあるものを選ばれた。筋に平行の熱膨張係数は Nelson や Riley の結晶の a 軸方向の値 $-15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ に比較して 0°~150°C で $-6.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であつた。粒の熱膨張係数は約 250°C で 0 となりこれ以上になると正になる。筋に垂直方向では僅か $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を示し、高い C 軸方向の影響を少ししか受けていない。

高温における黒鉛の寸法変化を求めるためには温度による平均線膨張係数の変化の数値を必要とする。異種の黒鉛の膨張差を測るために 2 つの方

第 18 表 種々の黒鉛サンプルの熱膨張差

黒鉛資料 No.	配 位 a)	基準サンプル ^{b)} に対する相対的平均熱膨張係数差 ($1/^{\circ}\text{C} \times 10^{-7}$)			
		温度間隔			
		15°C~ 100°C	25°C~ 1000°C	25°C~ 2300°C	25°C~ 3000°C
170	平行	5.8	5.6	4.4	—
	垂直	19.4	21.5	22.1	—
177	平行	7.5	6.2	6.7	4.1
	垂直	23.3	23.6	24.2	—
173	平行	1.6	0.6	—	0.2
	垂直	21.9	21.7	—	—
178	平行	23.7	24.6	24.9	27.9
	垂直	34.5	33.0	38.8	—
193	平行	7.5	9.1	6.2	—
	垂直	20.6	21.3	22.2	—
194	平行	6.4	8.1	6.5	—
	垂直	19.6	21.3	22.0	—

a) 粒に平行又は垂直

b) 基準サンプルは著しく低い熱膨張係数の細い粒の黒鉛である。

法を使つて Dexter⁹⁾ は温度による膨張係数の変化は異種の黒鉛でもほとんど一緒であることを示した。第 18 表に測定値を示す。

600°C までの温度における熱膨張係数の変化の最も正確な測定は Merritt³⁰⁾ が実施した interferometer によつて行はれた。第 5 図に大巾に違つた 3 種類の黒鉛の室温より図示の最終温度までの平均熱膨張係数の測定結果を示す。

第 5 図 Interferometer 法による平均熱膨張係数

この線の傾斜は 3 種の黒鉛について大体同じで Dexter の結果と一致している。

2500°C までの熱膨張の測定は Westbrook や Micinski⁹⁾ によつて多くの黒鉛について光学的に測られた。第 6 図は大巾に違つた 4 種の黒鉛について押出の軸に平行に測つて得られた結果である。個々のサンプルの小さい膨張の不規則な変化は多分内部歪の不規則なゆりみであろう。しかしながら曲線の平行性は温度による熱膨張係数の変化が大体すべての黒鉛について同じであるという考えを裏付けている。

第 6 図 光学的 Dilatometer 法による黒鉛の熱膨張係数

この考えは高温における熱膨張の工学計算を簡単にする。室温と最終温度との間の平均線膨張

係数は室温と 100°C の間の値に第 19 表に示される数を加えることにより得られるということが判つた。これは如何なる配位の品物についても正しい。

第 19 表 平均熱膨張係数の計算表

最終温度 (°C)	20~100°C の温度間の 測定値に加えるべき値
100	0
200	$2.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$
300	4.0
400	6.0
500	7.7
600	9.2
700	10.4
800	11.4
900	12.3
1000	13.2
1500	17.2
2000	21.2
2500	25.2

Hindert³¹⁾ は黒鉛の非常に正確な熱膨張係数を発表した。温度による平均熱膨張係数の変化は測定限度すなわち 1000°C まで第 19 表により計算された変化に非常によく合致していることを報告している。低温における黒鉛の熱膨張の研究は未だなされていない。

蒸気圧, 昇華熱, 熔融

黒鉛の昇華熱は多年討論された題目であつたが高温において正確な実験を行うことが困難なため解決されていない。しかし数グループ³²⁾の人の蒸気圧の測定の結果より現在 170.4 k cal/mol の値に一致しかけている。大部分の蒸気圧の測定値は大抵 2500°C で 5×10^{-6} 気圧に一致している。これより外挿法により一気圧における昇華温度は 4400°K 以上になり、普通昇華温度に近いと云はれている正確に測られたカーボンアーク穴の火口温度よりはるかに高くなつてゐる。

黒鉛の三重点は Basset³⁵⁾ によれば 105 気圧, 4000°K と報告されている。最近 Jone⁹⁾ は 150 気圧のアルゴンの中で黒鉛を溶かすためにアークをとばした。その結果熔融して再結晶した黒鉛はほとんど完全に結晶し(微結晶)高純度, 高密度であつた。

輻射能

黒鉛はしばしば高温で使われるが高温の熱移動は対流より輻射によるものが支配的であるので、黒鉛の輻射能の問題は重要である。高温測定の通例とは云え測定者の間に完全な一致は得られていない。更に黒鉛の輻射は表面仕上げで変つてくる。そして磨いた面で始めても高温で熱をかけているうちに表面の特性が変り、輻射は増加する。

第 7 図に黒鉛輻射能の多くの測定者の結果を示す。Jhorn と Simpson の測定値が最も正確と思われる。そして磨いた黒鉛で 0.77~0.78 を示す。0.905 の点は長く蒸発した後得られたもので明らかに表面状態の影響を示す。

- , Barnes, Forsythe, Adams: 全輻射能, 粗い表面
- A, Thorn, Simpson: スペクトル輻射能, 磨いた表面
- ×, Thorn, Simpson: スペクトル輻射能, 仕上げた表面
- B, Jain, Krishnan: スペクトル輻射能, 仕上げた表面
- C, Jain, Krishnan: 全輻射能, 仕上げた表面
- △, Micinski: 全およびスペクトル輻射能, 平滑な表面
- ◻, MacPherson: 全およびスペクトル輻射能アーク陽極
- D, Prescott, Hinke: スペクトル輻射能

第 7 図 黒鉛の輻射能

Micinski⁹⁾ の値とアーク温度の値はスペクトルと全輻射能が同じであるという仮定で計算されたものである。アーク温度³⁴⁾におけるスペクトルのエネルギー分布曲線は波長に関係なく e_{λ} は一定または波長に対して $\log e_{\lambda} = a/\lambda$ の関係をもつかのどちらかを示す。後者の変り方に対して先験的な理由がないので輻射能は波長に無関係であり、したがって全およびスペクトル輻射能は同じであると仮定される。第 7 図の一般的結論は黒鉛の輻射は 0.75 と 0.90 の間にあり正確な値は表面の性質によるということになる。

電気的性質

抵抗

黒鉛の単結晶は他の性質同様抵抗にいちじるしい異方性がある。面に平行方向では室温における抵抗は約 $5 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{37)}$ で垂直方向ではこれの 100 倍ないし 1000 倍である。人造黒鉛の異方的抵抗はもちろん単結晶の異方性と関係をもっているけれど多結晶人造黒鉛と単結晶の抵抗値との間には簡単な関係はない。市販人造黒鉛の抵抗を第 9 表に示したが単結晶の層に平行方向のものより約 20 倍高い。広範囲の温度による黒鉛の抵抗の変化を第 8 図に示す。

第 8 図 黒鉛の電気抵抗の温度変化

大部分の多結晶人造黒鉛は少なくとも $6,400^\circ\text{C}$ まで温度が増すにつれて抵抗が下る。石油コークスを原料にした品物では抵抗の最少値は $400 \sim 600^\circ\text{C}$ の間にある。これ以上の温度では抵抗はほとんど直線的に増加する。この範囲の人造黒鉛の挙動はカレントキャリア（電子および空孔）を散乱する結晶境界と結晶の不完全さよりもむしろ格子振動の優位性に帰するものである。

単結晶黒鉛では温度が下るにしたがつて抵抗が下っている。将来この温度依存性は帯構造の修正を必要とすることが認められている。Meers³⁹⁾ は Meyer³⁸⁾ の方法を用いて pyrolytic な多結晶でも単結晶の挙動に近づく人造黒鉛の製造に成功した。この pyrolytic カーボンの温度による抵抗の

第 20 表

	Pyrolytic 黒鉛対天然黒鉛の電気抵抗 (micro ohm-cm)		
	4.2°K	77.3°K	300°K
Pyrolytic	25	55	65
単結晶	5	30	55

変化を天然黒鉛の単結晶と比べて第 20 表に示す。

この pyrolytic 黒鉛の熱伝導も T^2 に比例して変化して単結晶に似ている。

帯構造

黒鉛の電子エネルギー帯構造と電気的性質との関係については最近理論的にも実験的³⁹⁾ にも多くの注意が向けられている。最も簡単に考えると黒鉛は充滿帯と禁制帯の間のエネルギーが 0 である半導体である。一般の半導体と異つて帯の端へ行つても density of States は 0 にならず小さな値を持つていてどちらかの帯に入ると急に上昇する。純粋な黒鉛ではこの帯構造は同数の空孔と電子でできている。若しも電子と空孔とが同じ易動度を持つていいるならば、空孔と電子は相殺してホール係数は 0 となる筈であるが、純粋な天然黒鉛も人造黒鉛も負のホール係数を持つていいるから電子は空孔よりもわずかに大きい易動度をもつていいることがわかる。黒鉛中の電子と空孔との比は種々の処理により変えることができる。例えば Henning⁴⁰⁾ は黒鉛にハロゲン、アルカリ金属、亜硫酸イオンを添加することにより電子の密度が判然と変ることを示した。Westbrook と Patten⁹⁾ の数値よりの第 9 図には市販黒鉛へ少量の添加物を加えることにより空孔過剰または電子過剰のどちらの方向へもホール係数を変え得ることが示されている。この方法によつて与えられた空孔か電子かのどちらかが多いとキャリアの数が増加することになり電気伝導は増加する。

純粋黒鉛の負のホール係数は第 9 図に示してあ

第 9 図 添加不純物によるホール係数の変化

るが、型込成形したコークス原料の品物を逐次高い温度に焼成すると如何にこの値に近づくかを第10図に示す。

第10図 型込成形黒鉛のホール係数対焼成温度

帯構造の理論的な研究により帯の端においては有効な電子と空孔が少ないことが知られている。この発見は、純粹黒鉛の異常に高い反磁性と一致

している。電子密度を化学的な添加物により相当変えると帯の端より遠い処に有効な電子が増すために帯磁率は一層正常な値に戻る。

上に述べた帯構造より温度が絶対0度にならで低下するにつれて黒鉛の抵抗は一ように圧加することが想像できる。市販の黒鉛ではこの様相を呈するが天然黒鉛の単結晶では逆に温度が低下するにつれ抵抗が減少する。それゆえ Kinchin³⁷⁾ や Johnston³⁹⁾ が主張した通り帯が僅かに重り合っているというように（非常に弱い金属的な様相）修正をしなければならない。

抵抗やホール係数の磁場による影響、試片の経歴による極端な熱電能の敏感性、放射線照射障害のごとき他の観測は二つのキャリア系（電子と空孔）における相反する効果を明らかにし、黒鉛の解明に役立つものと思はれる。更に他の半導体に行われているように定量的に説明するには黒鉛の電子エネルギー準位の理論的な計算を必要とすることがますます強調されている。

最近の電極輸出状況 (炭協提供)

1. 31年度実績 (単位：数量：吨：金額：弗)

仕 向 先		人 造 黒 鉛 電 極				天 然 黒 鉛 電		そ の 他 電		合 計	
		丸 形		電 解 板		電		極			
		数 量	金 額	数 量	金 額	数 量	金 額	数 量	金 額	数 量	金 額
ア ジ ア 州	韓国	20	8,000							20	8,000
	台湾	76	30,400							76	30,400
	フィリピン	1,129	451,600	176	140,800	113	22,600			1,418	615,000
	インドネシア	322	128,800							322	128,800
	ジャバ	204	81,600							204	81,600
	計	30	12,000							30	12,000
		1,791	712,400	176	140,800	113	22,600			2,070	875,800
ヨ ー ロ ッ パ 州	ノルウェー	69	27,600							69	27,600
	スウェーデン	192	76,800	38	22,800			11	3,360	241	102,960
	イギリス	90	36,000	24	14,400					24	14,400
	ベルギー	407	162,800							407	162,800
	フランス	10	4,000							10	4,000
	ドイツ	35	14,000							35	14,000
	オーストリア	10	4,000							10	4,000
	スイス	2,480	1,066,400							2,480	1,066,400
	イタリア	2,652	1,060,800							2,652	1,060,800
	ギリシャ	188	75,200							188	75,200
		53	21,200							53	21,200
		6,186	2,548,800	62	37,200			11	3,360	6,259	2,589,360
北 ア ・ 中 ・ 南 州	カナダ	14	6,300							14	6,300
	メキシコ	431	193,950							431	193,950
	チリ	116	52,200							116	52,200
	ブラジル	2,079	935,550							2,079	935,550
	アルゼンチン	31	13,950							31	13,950
		2,671	1,201,950							2,671	1,201,950
ア カ フ リ 州	エジプト	140	56,000							140	56,000
	南アフリカ	54	21,600							54	21,600
	計	194	77,600							194	77,600
オ ラ 太 ・ 洋 ・ 州	オーストラリア	17	7,310							17	7,310
	ニュージーランド	102	43,860							102	43,860
	計	119	51,170							119	51,170
合 計		10,951	4,591,920	238	178,000	113	22,600	11	3,360	11,313	4,795,880

2. 32年度輸出計画 32年度の輸出計画は通産省において、最近の輸出契約状況を勘案し16,000 吨目標にした。