

第3-3講義

炭素の熱的性質

尹聖昊

九州大学先導物質化学研究所



九州大学

耐熱材料として炭素材に要求される特性

- 高温まで融解、蒸発等の相変化がない。
- 高温まで化学反応がない。
- 熱膨張が小さい。
- 高温強度が大きい。
- 耐熱衝撃性が大きい。

- **物質の熱的性質**
 - 原子の振動、電子散乱に依存
 - 熱伝導率、熱膨張係数、熱容量及び熱力学函数

黒鉛結晶

- 極端の層状構造
 - 層平面内の炭素原子同士間強い結合
 - 原子量が比較的小さな単体
- 格子振動の形態が通常の固体と大きな差を持つ

炭素材: 耐熱工業材料

- 高温で挙動が重要な, 熱伝導率・熱膨張率・耐熱衝撃性等が重要な物性値
- 実際の炭素材は, きわめて複雑な構造の集合体であり, その集合組織も, 結晶子の形状・サイズ・配向性・空隙率・組織の階層性等に様々な多様性を持っており, 熱伝導性や熱膨張性, 耐熱衝撃性はこれらの集合組織を表現する非常に多数の因子に左右され, その値は極めて多岐になって変化する.
- その理由で殆ど経験的なデータの蓄積に依存する.

熱容量

- 物質1 molの温度を1 K上昇させるのに必要な熱エネルギーをモル熱容量と呼び $[J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$ の単位を持つ。単位質量当たりについての熱容量 $[J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}]$ は比熱容量(または単に比熱)という。熱容量は一定圧力または一定容積の条件下での値をそれぞれ定圧熱容量(C_p)または定容熱容量(C_v)と呼び、気体では異なる値となるが、黒鉛などの固体物質ではかなり高温の場合以外では両者にほとんど差はなく、通常は定圧熱容量を対象とする。
- 定圧モル熱容量の値は、金属などの固体の単体では、室温でほぼ $25 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ であることが多いが、炭素・黒鉛ではこれより小さく、ほぼその1/3の $8.5 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ であり、ダイヤモンドではさらに小さく、 $6.1 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ である。一方、炭素はモル質量(原子量)が小さいため、炭素・黒鉛の比熱容量は鉄などの値よりもやや大きい値となる。また、炭素・黒鉛の熱容量は、極低温を除いて、黒鉛化度や粒度などにはほとんど影響されず、同じ温度ではほぼ同じ値となることが知られている。
- 一般的に、周波数 ν の1次元調和振動子の固有エネルギーは以下で表現する。

$$e = (n + 1/2) h\nu \quad (\text{ここで量子数 } n = 0, 1, 2, \dots)$$

- 格子振動を $h\nu$ のエネルギーを持つエネルギー量子の集合として考える。こうし熱振動におけるこのエネルギー量子を音響量子(フォノン)といい、温度が高くなるにつれて格子振動が盛んになり振動子の量子数が大きくなることをフォノンの数が増えると考えられる。
- フォノンは量子統計学的にはBose-Einstein粒子であり、仮に格子の振動数が一定と考えた場合には、その熱容量はいわゆるアインシュタインの熱容量式で表現できる。

熱容量 (Bose-Einstein)

- フォノンは量子統計学的にはBose-Einstein粒子であり, 仮に格子の振動数が一定と考えた場合には, その定積熱容量はいわゆるアインシュタインの熱容量式で表現できる.

$$C_v = 3R(\theta_E/T)^2 \exp(\theta_E/T) / (\exp(\theta_E/T) - 1)^2$$

ここで, R = 気体定数, $\theta_E = hv/k$ (Einstein の特性温度), $k = R/N_0$ (ボルツマン定数) である。

- この時, 高温側の極限 $T \gg \theta_E$ では, 以下のように表現する.

$$C_v = 3R \left(1 - (1/12)(\theta_E/T)^2 \right)$$

となり, $T \rightarrow$ 無限大では

$$C_v = 3R \left(6 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \right) \text{ Dulong-Petitの値}$$

- また, 低温極限 $T \ll \theta_E$ では, いかにも表現される.

$$C_v = 3R(\theta_E/T)^2 \exp(-\theta_E/T)$$

- 指数関数的な温度依存性

熱容量 (Debye)

- Debyeは、**結晶中の原子間距離に比べて十分長い波長領域にある基準振動の役割を重視し**、 N 個の同種原子により構成される N 個の格子振動スペクトルを連続体における弾性波のスペクトルで置き換え、その代わりに、振動数が $\nu = 0$ から始まり、基準振動の総数が自由度 $3N$ と等しくなる振動数 ν_D まで許し、Debye振動数 ν_D より高い振動数は存在内として内部エネルギーを求め、熱容量を導いた。

$$C_v = 9R(T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^4 e^x / (e^x - 1)^2 dx$$

ここで、 θ_D はDebyeの特性温度と称する量であり、固体中の原子の密度、固体中の速度、ボルツマン定数およびプランク定数から計算される。

- この熱容量式は、低温領域 $T \ll \theta_D/12$ では、以下になり、**Debyeの T^3 の法則**として知られている。

$$C_v = (12/5)\pi^4 R(T/\theta_D)^3$$

- 一般の3次元個体では、低温熱容量は低温極限で T^3 の依存性を示す例が多く報告されており、このことからDebyeモデルの方が低温での挙動をよく説明できるとされている。一方、Debyeの熱容量式も高温ではDulong-Petitの値に近づく。原子同士の結合力が大きいほど θ_D の値は大きくなり、Dulong-Petitの値に近づく温度が高温側にシフトする。
- 熱容量は、物質の熱的特性を直接的に示す最も基礎的な物性値であるが、そればかりではなく化学熱力学においても最も重要な量の一つである。

熱容量（低温熱容量）

- 黒鉛材の5～350Kの熱容量: 黒鉛化度による差がほとんど見られない. しかし, 30K以下では黒鉛化度が高い材料が熱容量が小さい
- 5～50K 以下では T^2 に従って変化するように見える. 積層構造から2次元構造としてみなすことも可能
- 5K 以下の温度では T^3 に従って変化する.

$$C_p = aT^3 + \gamma T$$

で表される。ここで、右辺第1項は格子振動の熱容量への寄与を示す項であり、第2項は電子（または正孔）の熱容量への寄与を示す項である。

- Van der Hoeven & Keelson: 超低温熱容量式

$$C_p = 27.3 T^3 + 13.8 T \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

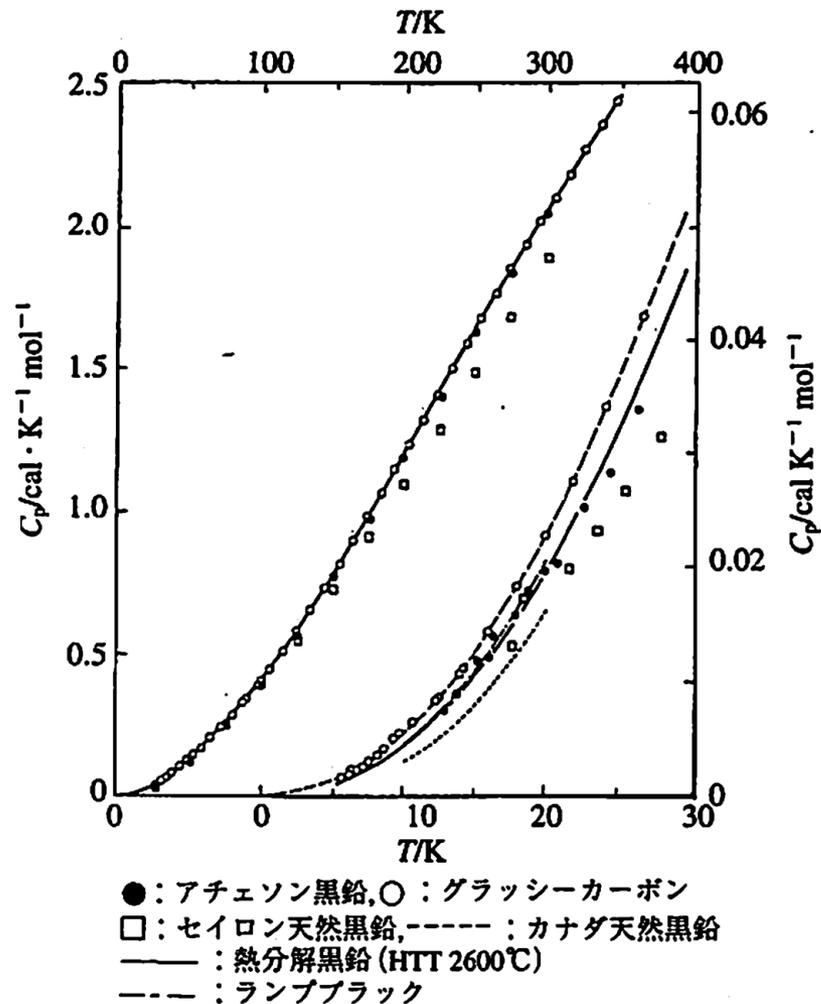


図-1 炭素（黒鉛）の低温熱容量

熱容量 (高温熱容量)

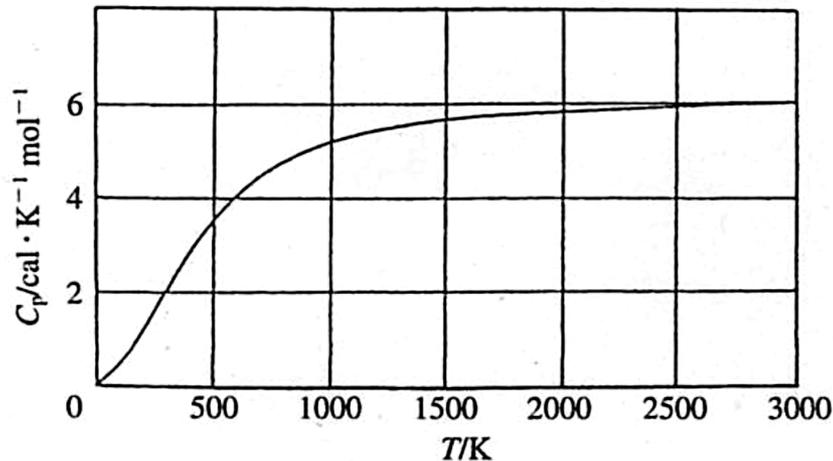


図-3 炭素 (黒鉛) の高温熱容量

$$C_p / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -5.293 + 58.998 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 43.225 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2 + 11.51 \times 10^{-9} (T/\text{K})^3$$

また Butland らは 250 ~ 3500 K の間で成立する近似式として

$$C_p / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 27.24 - 12.19 \times 10^{-5} (T/\text{K}) - 45.36 \times 10^2 (T/\text{K})^2 - 21.83 \times 10^5 (T/\text{K})^3 + 80.05 \times 10^9 (T/\text{K})^3 - 72.20 \times 10^9 (T/\text{K})^4$$

表-1 黒鉛の熱力学的諸関数 1)

T/K	C_p°	S°	$-[G^\circ - H^\circ(T_0)]/T$
0	0	0	Infinite
100	1.674	0.952	10.867
200	5.006	3.082	6.407
250	6.816	4.394	5.871
298.15	8.517	5.740	5.740
300	8.581	5.793	5.741
350	10.241	7.242	5.851
400	11.817	8.713	6.117
450	13.289	10.191	6.487
500	14.623	11.662	6.932
600	16.844	14.533	7.961
700	18.537	17.263	9.097
800	19.827	19.826	10.279
900	20.824	22.221	11.475
1000	21.610	24.457	12.662
1100	22.244	26.548	13.831
1200	22.766	28.506	14.973
1300	23.204	30.346	16.085
1400	23.578	32.080	17.167
1500	23.904	33.718	18.216
1600	24.191	35.270	19.234
1700	24.448	36.744	20.221
1800	24.681	38.149	21.178
1900	24.895	39.489	22.107
2000	25.094	40.771	23.008
2100	25.278	42.000	23.883
2200	25.453	43.180	24.734
2300	25.618	44.315	25.561
2400	25.775	45.408	26.365
2500	25.926	46.464	27.148
2600	26.071	47.483	27.911
2700	26.212	48.470	28.654
2800	26.348	49.426	29.379
2900	26.481	50.353	30.086
3000	26.611	51.253	30.777
3100	26.738	52.127	31.451
3200	26.863	52.978	32.111
3300	26.986	53.807	32.756
3400	27.106	54.614	33.387
3500	27.225	55.401	34.005
3600	27.342	56.170	34.610
3700	27.459	56.921	35.203
3800	27.574	57.655	35.784
3900	27.688	58.372	36.354
4000	27.801	59.075	36.913
4100	27.913	59.763	37.462
4200	28.024	60.437	38.001
4300	28.134	61.097	38.531
4400	28.245	61.745	39.051
4500	28.354	62.381	39.562
4600	28.462	63.006	40.065
4700	28.570	63.619	40.560
4800	28.678	64.222	41.047
4900	28.785	64.814	41.526
5000	28.893	65.397	41.997
5100	28.999	65.970	42.462
5200	29.106	66.534	42.919
5300	29.211	67.089	43.370
5400	29.317	67.636	43.814
5500	29.422	68.175	44.252
5600	29.528	68.706	44.684
5700	29.632	69.230	45.110
5800	29.737	69.746	45.531
5900	29.842	70.255	45.945
6000	29.946	70.758	46.355

熱力学的性質

- 熱容量値の計算ができれば,

物質の熱力学諸関数を計算することができる。炭素の場合, 相転移が存在しないので, エントロピー (S_T°), エンタルピー (H_T°), ギブスエネルギー関数 ($(G_T^\circ - H_{T_0}^\circ) / T$) は次のような式で計算できる。

$$S_T^\circ = S_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad \left[\frac{G_T^\circ - H_{T_0}^\circ}{T} \right] = \left[\frac{H_T^\circ - H_{T_0}^\circ}{T} \right] - S_T^\circ$$

$$H_T^\circ = H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T C_p dT \quad = \left(\int_{T_0}^T C_p dT \right) / T - \int_0^T C_p d \ln T$$

ここで, T は熱力学的温度 (K), T_0 は基準温度 (室温以下では 0 K, 室温以上では 298.15 K を用いるのが普通) である。

状態図と蒸気圧

- Bundyにより1989年に提案された状態図

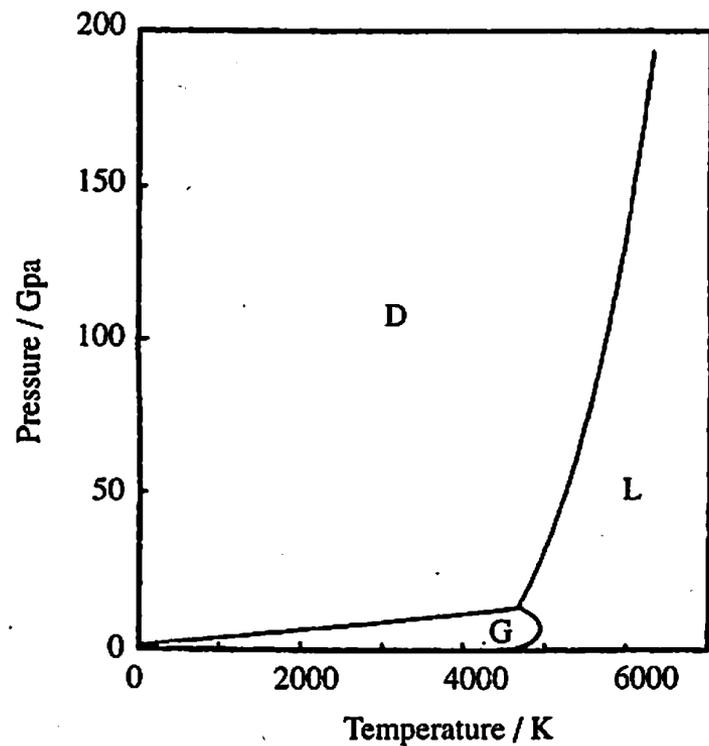
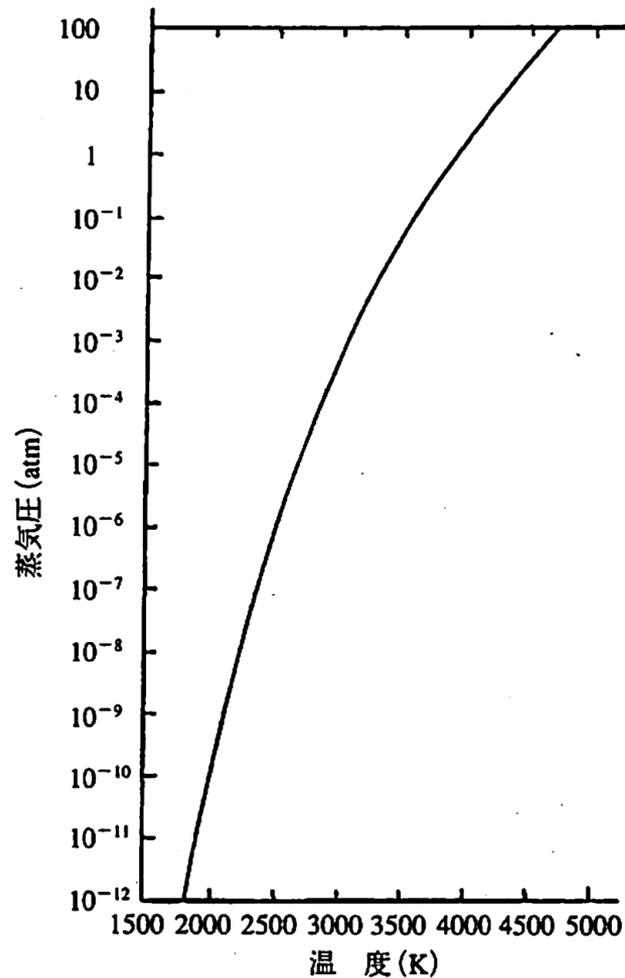


図-4 炭素の状態図¹³⁾



炭素の蒸気圧¹⁴⁾ (炭素蒸気が単原子 (C₁) のみと仮定した場合における蒸気圧)

熱伝導

- 電子・格子振動・光子がキャリア-として寄与
- 熱伝導率はフーリエの法則により定義され,

$$q = dQ/dt = -kS dT/dx$$

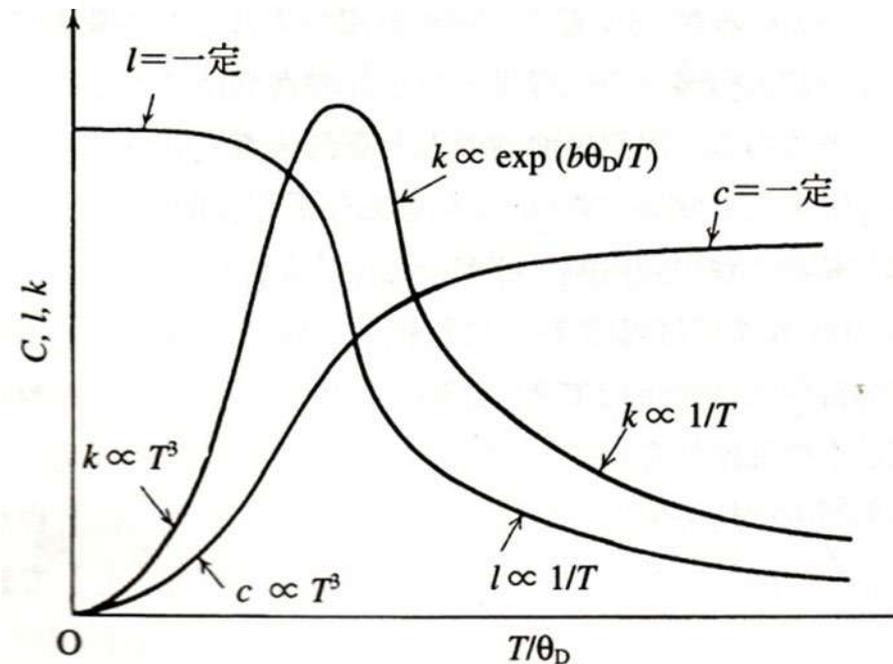
ここで、 q は断面積 S を通過して x 方向に流れる熱流量で、 dT/dx は温度勾配である。

- 等方的な絶縁体;

$$k = (1/3) cvl$$

ここで、 c は単位体積あたりの熱容量、 v はフォノンの伝播速度（つまり固体中の音速）、 l はフォノンの平均自由行程（フォノンが一度散乱されてから次に散乱されるまでに移動する距離）である。これから明らかなように、フォノンが散乱を受けるこ

- 実際個体中では、含まれる不純物や欠陥などによる散乱の効果が加わり、熱伝導値を低下させるとともに、 T_m にも影響を及ぼす。



フォノンによる熱伝導率 k の一般的な温度変化の傾向

黒鉛結晶の熱伝導率

- 理想的な黒鉛結晶: 層平面内と垂直な方向との熱伝導率は極端に異なる.
- 原子面の強い結合に由来するフォノンの寄与が支配的.
- 10~100Kまで $T^{2.7}$ に比例: 黒鉛層平面内の格子波のうちで特に縦波成分は平均自由行程が大きく, その熱伝導率への寄与が大きいため.
- 配列度の高い熱分解黒鉛では, 層平面内の熱伝導率が極大となる温度 T_m は100K前後であり, κ は50W/cmK程度の大きな値となる.
- 多結晶で熱伝導率に大きな影響を及ぼす因子:
 - ① 出発原料の基本的性格の違い
 - ② 製造プロセスの違い: 巨視的な異方性
 - ③ 熱処理温度-黒鉛結晶の成長度
 - ④ 見かけ密度や最高の分布など
- 熱伝導率と電気伝導率の相関性:

Mason らはこの実験式を改

良し, 結晶子の直径 L_c が 200 Å 以上の人造黒鉛では, 室温において

$$1/k = 2.96 \times 10^3 \rho + 0.34$$

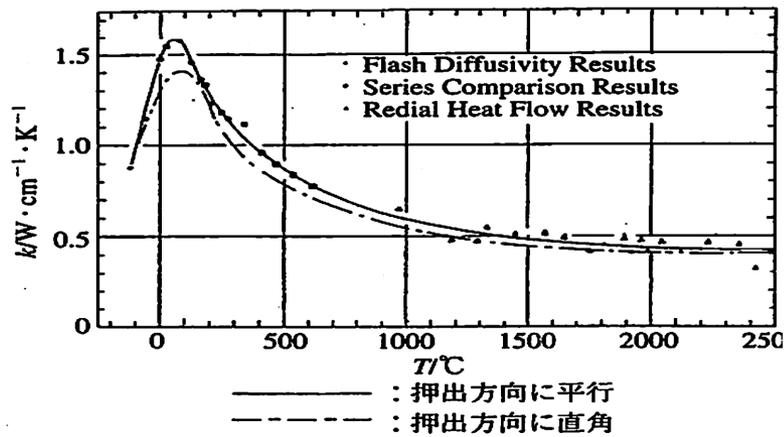


図-7 人造黒鉛SX-5の熱伝導率¹⁶⁾

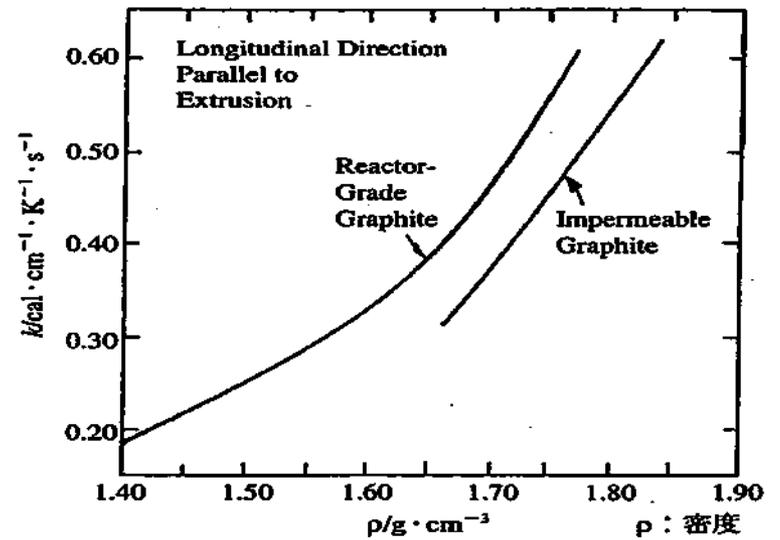


図-9 熱伝導率に及ぼすみかけ密度の影響

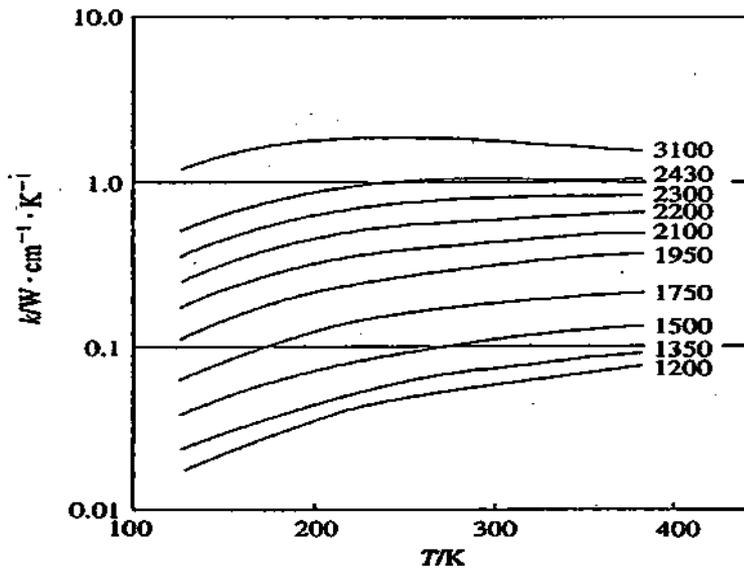
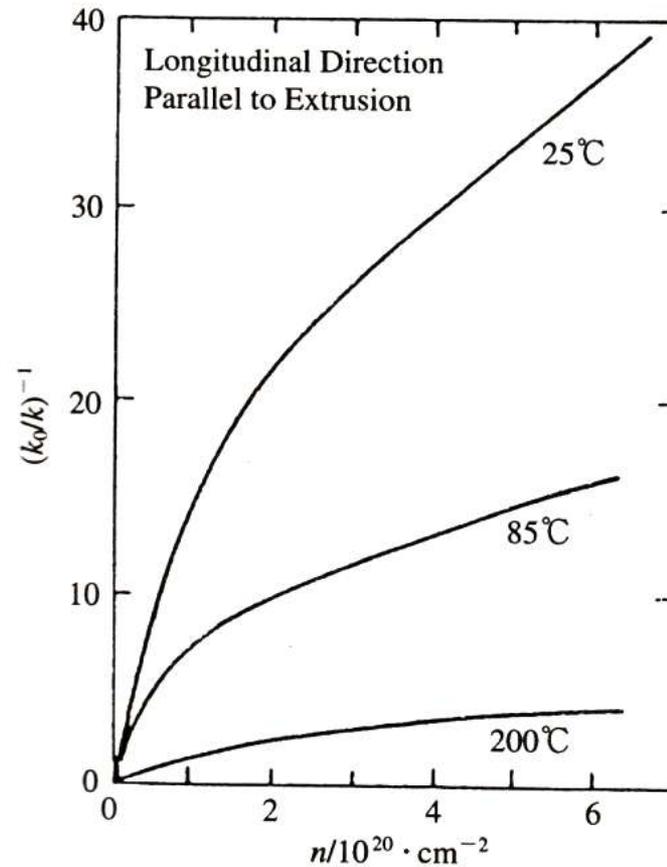


図-8 ケンダルコークを用いた炭素成型体の熱伝導率の熱処理温度による変化²²⁾ (図中の数字は熱処理温度 (°C))

中性子照射試料の熱伝導率



熱抵抗(k^{-1})の熱中性子照射による増加率の照射温度(図中に示す)と照射線量(fluence, n で示す)に対する依存性

熱膨張係数（結晶構造，熱容量と熱膨張）

$$\Delta l/l_0 = (l - l_0)/l_0$$

を t_0 から t までの線膨張率という。また，

$$\alpha = (\Delta l/l_0)/(t - t_0)$$

- 原子間の距離変化によって引力と斥力のバランスが崩れ，熱膨張が起こる。
- 原子あるいは分子の結合形態，その強さと原子は一のあり方に影響される。
 共有結合 > イオン結合 > 金属結合 > 分子結合
 高軟化点のものほど熱膨張が小さい

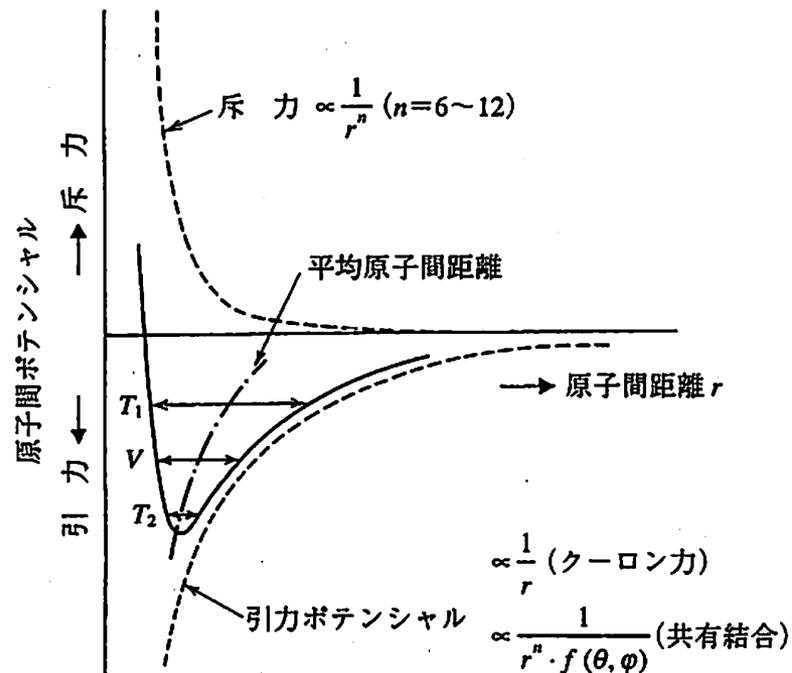


図-11 原子間距離と原子間ポテンシャル

黒鉛結晶の熱膨張係数

$$C_p - C_v = (P + (\partial E / \partial V)_T) (\partial V / \partial T)_P$$

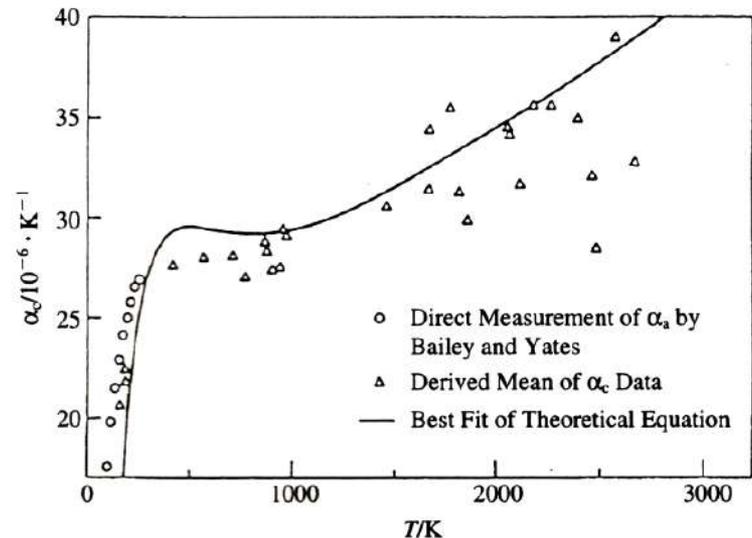
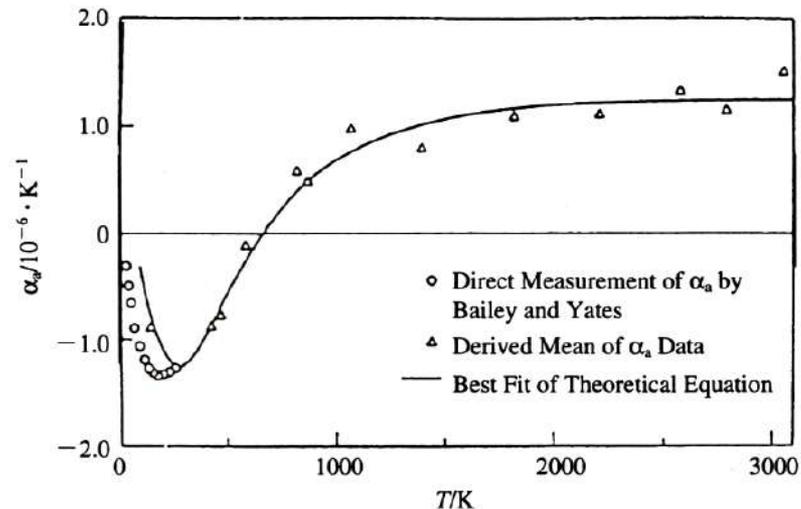
$$C_p - C_v = \alpha_v^2 VT / \beta$$

- a, c方向によって異なる熱膨張係数を示す.
- a方向: 400K以下は収縮
400K以上は $1 \sim 1.5 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$
- C方向: $28 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$
- 巨視的な熱膨張率は集合組織の影響を受ける.

人造黒鉛材料の巨視的な熱膨張係数 α は室温で $1 \sim 5 \times 10^{-6}$ であり, Mrozowski は

$$\alpha = A\alpha_c + (1-A)\alpha_a$$

と表すことを提案した²⁷⁾ が, その後の研究でもこの関係は比較的よく成り立つことが確認されている。ここで α_a , α_c はa軸およびc軸方向の熱膨張率, Aは"structure fracture"と呼ばれるパラメータである。 α の値は室温以上では温度とともに増加するが, 人造黒鉛電極では, α の温度勾配は400~600℃を境にして高温域ではやや緩やかになる。このため, 室温付近の α の値から高温での熱膨張係数を直ちに推定することはできない²⁸⁾とされている。



熱分解黒鉛の熱膨張係数の温度変化上手な層平面方向、下図は直角方向(α_c)、○はBaileyとYatesのデータ

耐熱衝撃性

- 熱衝撃が加えられた時の破壊の起こり難さ。
- 一義的に原因をまとめることは不可
- 熱衝撃：熱応力が主な原因
- 熱衝撃損傷：

熱衝撃損傷抵抗を表すパラメータとしては次のようなもの

$$R''' = E / (S^2 (1-\nu)), \quad R'''' = E\gamma / (S^2 (1-\nu))$$

が考えられているが、熱衝撃損傷抵抗を大きくするためには、亀裂の破局的な伝播を避けることが重要であり、このためには、1) E, γ , n を大きく、2) S を小さく、することが必要である。実は、これらの条件は、E と S については、熱衝撃破壊の場合とまったく逆になる。

表-2 種々の熱衝撃破壊抵抗係数³¹⁾

係 数	熱衝撃条件	比較熱条件
$R = S(1-\nu)/E\alpha$	激しい ($\beta \geq 50^*$) 急熱・急冷 定常温度分布	温度差 温度差
$R' = R \cdot k$	ゆるやか ($\beta \leq 1$) 加熱・冷却 一定熱流束加熱・冷却 輻射加熱, $T_1/T_2 \leq 0.5$	温度差 熱流束 熱流束
$R'' = R'/\rho c$	一定速度加熱・冷却	速 度
$R_{rad} = (R'/\epsilon)^{1/4}$	輻射加熱, $T_1/T_2 \leq 0.5$	輻射温度
$R_{creep} = S(1-\nu)/\alpha\eta$	粘性クリープを示す材料	温度差
$R_{creep} = R'_{creep} \cdot k$	同 上	熱流束

* 厳密には $\beta = \infty$ で成立する式である。

注) S=破壊強度, ν =ポアソン比, E=ヤング率, α =熱膨張係数,
k=熱伝導率, ρ =密度, c=比熱, ϵ =試料と輻射体の黒度
(ϵ_1, ϵ_2) の平均黒度 ($1/\epsilon = 1/\epsilon_1 + 1/\epsilon_2$) η =見かけの粘度,
 T_1 =試料初期絶対温度, T_2 =輻射絶対温度。

表-3 黒鉛と2, 3の物質の耐熱衝撃性の比較^{32), 33)}

物 質	R/K^{-1}	$R'/J \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$	$R''/J \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$
黒 鉛	960	1200	2400
熱分解黒鉛(層面内)			18000
" (c軸方向)			1.2
α -アルミナ	100	12	
マグネシア			0.5~1.4
ベリリア			5.1
シリカガラス	2200	40	

炭素の熱的性質(まとめ)

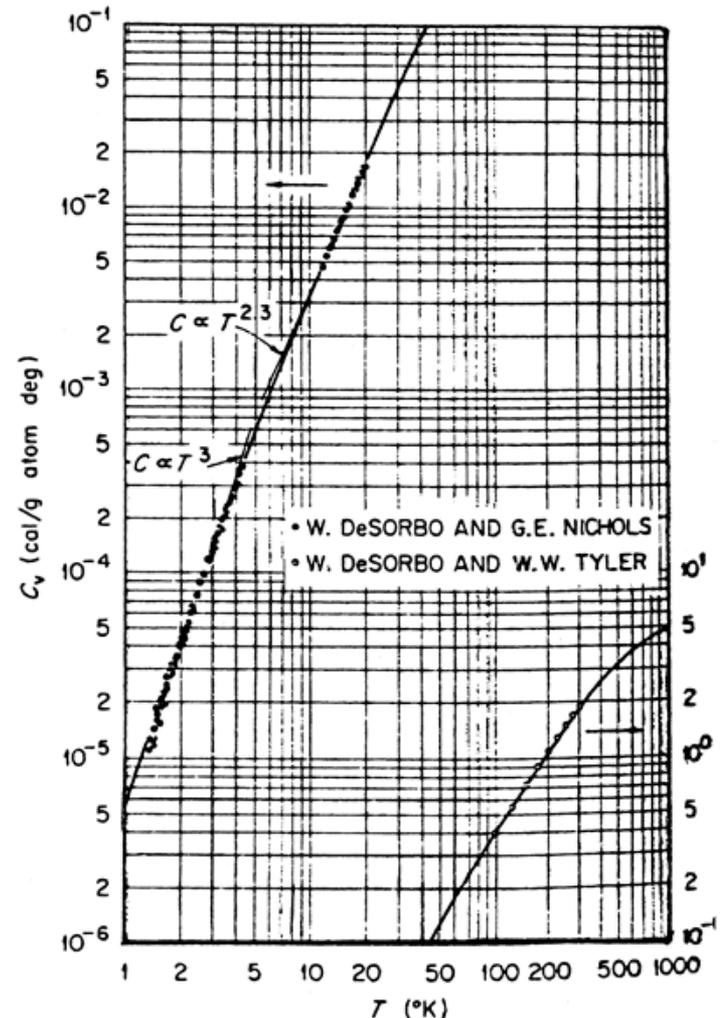
- ・ 多様な集合組織 – 多様な熱的性質
- ・ 高温まで安定
- ・ 低温: $T^3 \sim T^2$ の温度依存性、高温では変化少ない
- ・ 蒸気圧は小さい
- ・ 熱伝導機構; Phonon伝導性に依存
- ・ 熱膨張: c軸方向がa軸に比べ、400倍程小さい。後者は700°Cまで負の膨張値
- ・ 高熱衝撃性

黒鉛の熱振動 (Thermal Vibration of Graphite)

振動スペクトルの分散曲線のうち $q \rightarrow 0$ で $\omega \rightarrow 0$ となる音響波に注目すると, これらの波には面内振動($q \perp c$ 軸)の縦波(LA), 横波(TA)のモードと面外振動($q \parallel c \parallel \Gamma A$)があり, それぞれの音速は

- $v_{LA} = 2.10 \times 10^6 \text{ cm/s}$
- $v_{TA} = 1.23 \times 10^6 \text{ cm/s}$
- $v_c = 3.92 \times 10^5 \text{ cm/s}$

であって異方性が著しい. 比熱 C の中で電子比熱 γT を除いた部分の温度依存性を $C \propto T^x$ とおくと $20 \sim 90 \text{ K}$ で $x \approx 2$ であり, これは面内振動が主として寄与し, 二次元的であることを示している. 温度が下がると三次元性が現れ, $x \approx 3$ となる. 層面間の変化を表す弾性定数 C_{33} , 層面のすべりの定数 C_{44} は黒鉛化度が低いもの, 積層欠陥の密度の大きいものほど小さく, 比熱に影響を与える. 図は比熱の実測値と計算値の比較を示している.



黒鉛の比熱の実測値計算値の比較

(R. Nicklow, N. Wakabayashi and H. G. Smith: Phys. Rev., B5, 4951 (1972).)