

高温에 있어서의 Pyrokohlenstoff의 熱 및 電氣傳導度測定

李 輔 成* · H. Saihune

독일 Siemens 회사
(1971. 8. 2 접수)

Wärme- und Elektrische Leitfähigkeitsmessungen von Pyrokohlenstoff bei Hohen Temperaturen

B. Rhee, * and H. Saihune

Siemens in Karlsruhe Bundes Republik Deutschland

(Received Aug. 2, 1971)

요 약 이 研究는 Llewellyn/Hopkins 에 依해 發展시킨 直接加熱方法을 適用하였으며 그들의 方法을 修正하여 裝置를 만들었고, 高温에서 熱, 電氣傳導度測定에 利用하였다.

1500°~1700°C에서 pyrokohlenstoff의 析出時열은 normal-과 spiralpyrokohlenstoff에 對한 熱 및 電氣傳導度の 測定值를 Hochregenerativpyrokohlenstoff의 文獻值와 比較하였다. 그 結果 Spiralpyrokohlenstoff는 Normalpyrokohlenstoff 보다 더 좋은 熱 및 電氣傳導도를 가졌을 뿐만 아니라 2100°에서 析出된 Hochregenerativpyrokohlenstoff와 경쟁할 수 있었다는 것을 發見하였다.

Inhalt In der vorliegenden Arbeit wurde eine nach der von LLEWELLYN/HOPKINS entwickelten Direktheizmethode modifizierte Versuchsanlage konstruiert und zu Wärme- und elektrische Leitfähigkeitsmessungen von Pyrokohlenstoff bei hohen Temperaturen verwendet.

Die gemessenen Werte der Wärme- und elektrischen Leitfähigkeit für die bei der Abscheidung von Pyrokohlenstoff bei der Temperaturen von 1500° bis 1700°C erhaltenen Normal- und Spiralpyrokohlenstoff wurden mit den Literaturwerten des Hochregenerativpyrokohlenstoffes verglichen. Es wurde gefunden, daß der Spiralpyrokohlenstoff nicht nur eine bessere Wärme- und elektrische Leitfähigkeit hat als der Normalpyrokohlenstoff, sondern auch er zu dem bei 2100°C abgeschiedenen Hochregenerativpyrokohlenstoff überwiegend konkurrieren konnte.

Einleitung

Literaturüberblick Eine der wichtigsten Eigenschaften des Pyrographites ist ebenso wie beim Naturgraphit die starke Richtungsabhängigkeit, wodurch der Pyrographit einen hohen elektrischen und thermischen Anisotropiefaktor² erhält.

Die Anisotropiefaktoren von Pyrokohlenstoff sind sehr stark von den Abscheidungsbedingungen abhängig. So ist z.B. die Wärmeleitfähigkeit bei 50°C eines bei 2000°C abgeschiedenen Pyrokohlenstoffes in kristallographischen a-Richtung 20% größer als die von Kupfer, während ein bei 2100°C abgeschiedener Pyrokohlenstoff eine um 40% höhere Wärmeleitfähigkeit aufweist³. Damit übereinstimmende Werte sind von PAP-PIS/BLUM³ und VARDI/HOCH⁵ gemessen

* Institut für Chemische Technik der Universität Chungnam/Korea

worden.

Die Werte der thermischen Leitfähigkeit hängen von der Art der Energieträger und deren Streuung im Festkörper ab⁶. Obwohl Graphit elektrisch leitend ist, ist das Verhältnis der Ladungsträgerzahl zu der Atomzahl nur etwa 10^{-4} , verglichen mit 1 im Kupfer und 10^{-8} in den üblichen Halbleitern. Selbst im besten Graphit spielen die Ladungsträger bei normalen Temperaturen für die thermische Leitfähigkeit keine Rolle; etwa 99% vom Energietransport übernehmen die verschiedenen Gitterschwingungen³.

Noch stärkere Anisotropie als die Wärmeleitfähigkeit zeigt die elektrische Leitfähigkeit. Dieser sehr große Anisotropiefaktor (ca. 1250^5) geht auf die einzigartigen elektronischen Eigenschaften längs der c-Achse zurück. In mancher Hinsicht verhält sich Graphit in dieser Richtung wegen des positiven Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit wie ein Halbleiter.

Ebenso wie bei anderen Eigenschaften wäre die Messung dieser Eigenschaft bis zu den höchst erreichbaren Temperaturen nahe dem Sublimationspunkt von Kohlenstoff bei $3652-3692^\circ\text{C}$ von großem technischen und wissenschaftlichen Interesse. Bisher liegen aber keine Messungen bei hohen Temperaturen vor. PAPPIS/BLUM⁴ haben die Wärmeleitfähigkeitsmessung von Pyrokohlenstoff nach der Radialflußmethode unter Verwendung eines Scheibenstapels bis 2100°C durchgeführt. VARDI/HOCH⁵ haben sie auch nach dieser Radialflußmethode bis 1817°C gemessen. Die Messungen bei niederen Temperaturen wurden von TAYLOR⁶ (bis 900°K), BROWN et al.⁷ (bis 473°K) und KLEIN/HOLLAND⁸ (bis 300°K) durchgeführt.

Andererseits wurde die von KOHLRAUSCH (1899) entwickelte Direktheizmethode von REYNOLDS⁹ erstmals für die Messung von Graphit verwendet. Da die mathematische Beherrschung

des Wärmeflusses in einem durch elektrischen Strom erwärmten zylindrischen Meßkörper bei dieser Methode sehr kompliziert ist, war sie praktisch bislang unpopulär gewesen. LLEWELLYN¹⁰ hat diese Methode durch eine spezielle Formgebung des Meßkörpers vereinfacht und mit Mitarbeitern^{11,12} eine Versuchsanlage für die Messung der Wärme- und elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen entwickelt und erhielt damit sehr zuverlässige Meßwerte für Pt und Pd.

Daher wurde in der vorliegenden Arbeit die von LLEWELLYN/HOPKINS entwickelte Direktheizmethode zu Wärme- und elektrischen Leitfähigkeitsmessungen modifiziert verwendet.

Theoretische Grundlage des Meßverfahrens
Zweckmäßigerweise wählt man einen derartigen Kontakt, wie ihn Abb. 3a zeigt, nämlich daß zwei große Massen aus gleichem Material durch eine dünne Brücke verbunden sind. Charakteristisch für diese Methode ist, daß keine gleichmäßige Kontaktfläche nötig ist. S_1 und S_2 in Abb. 3a) sind zwei isotherme Oberflächen der Temperatur ϑ_0 . Das Potential ψ wird nun durch die Gleichung (1)

$$j = -\kappa \text{ grad } \psi \quad (1)$$

definiert, wobei j dem Stromdichte-Vektor, κ der elektrischen Leitfähigkeit und $\text{grad } \psi$ der elektrischen Feldstärke entsprechen. Vorausgesetzt ist dabei, daß es keinen Wärmeverlust an der Kontaktfläche des Leitungssystems gibt und daß ϑ und ψ an dieser Stelle einen Nullgradienten haben. Wenn das Potential ψ auf der einen Seite einen Wert ψ_1 hat, welcher über S_1 gleichmäßig ist und auf der anderen Seite den anderen Wert ψ_2 , welcher über S_2 gleichmäßig ist, dann stimmen Äquipotentiale und Isothermen überall im Bereich zwischen S_1 und S_2 überein. Wenn der THOMSON-Koeffizient nahe

Null ist, liegt die Isotherme in die Mitte der Brücke, wo die Temperatur einen maximalen Wert ϑ_m zeigt und das Potential Ψ als Null definiert ist. Der Vektor der Energiestromdichte q wird:

$$q = \Psi j - \lambda \text{grad } \vartheta \quad (2)$$

wobei λ Wärmeleitfähigkeit und $\lambda \text{ grad } \vartheta$ Wärmestromdichte sind.

Nach Energie- und Stromerhaltungsgesetzen gilt für den stationären Zustand:

$$\text{div } q = 0 \quad (3)$$

$$\text{div } j = 0 \quad (4)$$

Einsetzen von (1) und (2) in (3):

$$\begin{aligned} \text{div } (-\kappa \Psi \text{ grad } \vartheta - \lambda \text{ grad } \vartheta) &= 0 \\ \frac{\lambda}{\kappa} \text{ grad } \vartheta + \Psi \text{ grad } \vartheta &= 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Sollten die beiden Gradienten Null sein, dann muß die Temperatur ϑ zwischen S_1 und S_2 eine maximale Temperatur ϑ_m aufweisen.

Integration der Gleichung (5):

$$-\int_{\vartheta_m}^{\vartheta} \frac{\lambda}{\kappa} d\vartheta = \frac{1}{2} \Psi^2$$

oder

$$\Psi^2 = 2 \int_{\vartheta}^{\vartheta_m} \frac{\lambda}{\kappa} d\vartheta \quad (6)$$

Die rechte Seite der Gleichung (6) kann man nicht exakt integrieren, da die Temperaturabhängigkeit von λ und κ unbekannt ist.

Falls aber das WIEDEMANN-FPANZ-Gesetz gilt, kann man einsetzen:

$$\Psi^2 = 2 \int_{\vartheta}^{\vartheta_m} L \vartheta d\vartheta = L(\vartheta_m - \vartheta^2) \quad (7)$$

wobei $\lambda/\kappa = L\vartheta$, $L = \text{LORENZ-Zahl}$

Wenn die Isothermen S_1 und S_2 bei der Tem-

peratur ϑ_0 existieren, und man das Potential zwischen den beiden als $V (= 2\Psi)$ bezeichnet, dann gilt:

$$\frac{V^2}{4} = L(\vartheta_m^2 - \vartheta_0^2)$$

oder

$$\frac{V^2}{4L} = \vartheta_m^2 - \vartheta_0^2 \quad (8)$$

Die Gleichung (8) bedeutet, daß die maximale Temperatur ϑ_m nicht von der Form und der Größe des Leiters abhängt, sondern von der angelegten Spannung, wenn der Oberflächenverlust und der THOMSON-Effekt vernachlässigt werden können, λ und κ nur von der Temperatur abhängig sind und ihre Temperaturabhängigkeit durch das W-F-Gesetz gegeben ist.

HOPKINS ging ebenfalls von der durch die Gleichung (6) angedeuteten Beziehung aus, setzte aber nicht die Gültigkeit des W-F-Gesetzes voraus, sondern differenzierte die Gleichung (6) nach ϑ_m :

$$\wedge \searrow 2\Psi \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta_m} = 2 \frac{\lambda}{\kappa} (\vartheta_m)$$

$\lambda/\kappa (\vartheta_m)$ bedeutet das Verhältnis λ/κ bei der maximalen Temperatur ϑ_m .

$$\wedge \searrow \frac{\lambda}{\kappa} = \Psi \frac{d\Psi}{d\vartheta_m} \quad (9)$$

Parallele Messungen der auf dem System angelegten Potentialdifferenz und der maximalen Temperatur erlauben das Verhältnis λ/κ als Funktion der Temperatur zu ermitteln.

Um Oberflächenverluste möglichst niedrig zu halten, muß die Messung mit einer schmalen Oberfläche des Meßkörpers (s. Abb. 3b) unter Hochvakuum ($< 10^{-2}$ Torr) durchgeführt werden. Damit kann ein sehr hoher Temperaturgradient auf der Brücke aufrechterhalten und Konvektions- und Strahlungsverluste gegenüber

der abgeleiteten Wärme vernachlässigt werden.

Wenn noch die Stromstärke gleichzeitig gemessen wird, kann der spezifische Widerstand mit Hilfe der Gleichung (11) und die Wärmeleitfähigkeit mit Hilfe des Verhältnisses λ/κ ausgerechnet werden.

Die Gleichung für den stationären Wärmefluß eines elektrisch erhitzten Fadens im Vakuum lautet¹³:

$$\lambda A \frac{d^2 \vartheta}{dx^2} + \frac{I^2}{A} \rho - U \cdot \varepsilon \cdot \sigma (\vartheta^4 - \vartheta_0^4) = 0 \quad (10)$$

wobei A und U Querschnitt bzw. Außenumkreis der Probe, ε Emissionskoeffizient (Pyrographit = 0.81–0.9)¹⁴, σ STEFAN-BOLTZMANN-Konstante (5.668×10^{-12} Watt cm^{-2} grad^{-4}), I Stromstärke in Ampere und x Abstand des Temperaturprofils bedeuten.

Die Grenzbedingung für eine lange, dünne Probe:

An dem Mittelpunkt $x=0$,

$$\vartheta = \vartheta_m \quad \text{und} \quad \frac{d^2 \vartheta}{dx^2} = 0$$

dann

$$U \cdot \varepsilon \cdot \sigma (\vartheta_m^4 - \vartheta_0^4) = \frac{I^2}{A} \rho (\vartheta_m) \quad (11)$$

Hauptteil

Einsatzproben für die Messungen Die Pyrokohlenstoffproben wurden durch die Abscheidung von Pyrokohlenstoff bei der $1500^\circ - 1700^\circ \text{C}$ in einem Strömungsrohrreaktor aus reinem Methan unter vermindertem Druck hergestellt. Die Apparatur und die Bedingungen für die Abscheidung von Pyrokohlenstoff wurden in der anderen Publikationen schon veröffentlicht.¹

Unten bestimmten Versuchsbedingungen wurde eine mit der Gesamtabscheidungszone verglichen relativ lange Wachstumsspiralzone reproduzi-

ert. Damit konnten die genügenden Meßkörper präpariert werden. In der *Abb. 1* und *2* wurden Oberflächen- bzw. Querschliffaufnahmen des Normal-, Spiral- und Hochregenerativpyrokohlenstoffes vergleichend dargestellt.

Sie unterscheiden sich morphologisch voneinander. Man konnte dank dem morphologischen Unterschied zwischen der Zonen ohne weiteres nach der Abscheidung mechanisch abtrennen.

Versuchsordnung Die *Abb. 4* stellt die nach der oben erörterten Theorie geeignete Versuchsanlage schematisch dar. Das Gestell (1) besteht aus rundem Eisen und enthält die Anschlüsse für Kühlwasser, Vakuumpumpe und Stromzufuhr. Die beiden Kupfer-Kühlbacken (9) mit Kühlkästen (7) spannen den Meßkörper (8) ein. An den Stellen der Kühlkästen, wo die Brücke des Meßkörpers eingespannt ist und zwei Thermoelement angebracht sind, muß das Kühlwasser durchlaufen, damit die maximale Temperatur an die Brückenmitte auftreten kann. Mit Hilfe des Führungswinkels (3) kann man die beiden Kühlbacken in verschiedenen Abständen einstellen.

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pyrometer. Während der Messung wurde die Anlage in eine Dunkelkammer mit einem Schauloch für die Temperaturmessung eingebracht.

Experiment und Ergebnis I Jeder Meßkörper 1 aus Normal- bzw. Spiralpyrokohlenstoff hatte eine Brücke mit einer Länge von 2mm und einem Querschnitt von $0.5 \times 1.0 \text{mm}$. An jeder Seite der Brücke hängt eine Massenfläche von etwa $15 \times 10 \times 1.0 \text{mm}$ für die Einspannung. Da die maximale Temperatur nur von der angelegten Spannung abhängt, spielt die Formgebung des Meßkörpers keine wichtige Rolle. Demnach muß die Brücke sorgfältig gleichmäßig dünn gemacht werden, damit in die Mitte der Brücke das Temperaturmaximum auftritt und um Temperaturunterschiede zwischen der Innen-

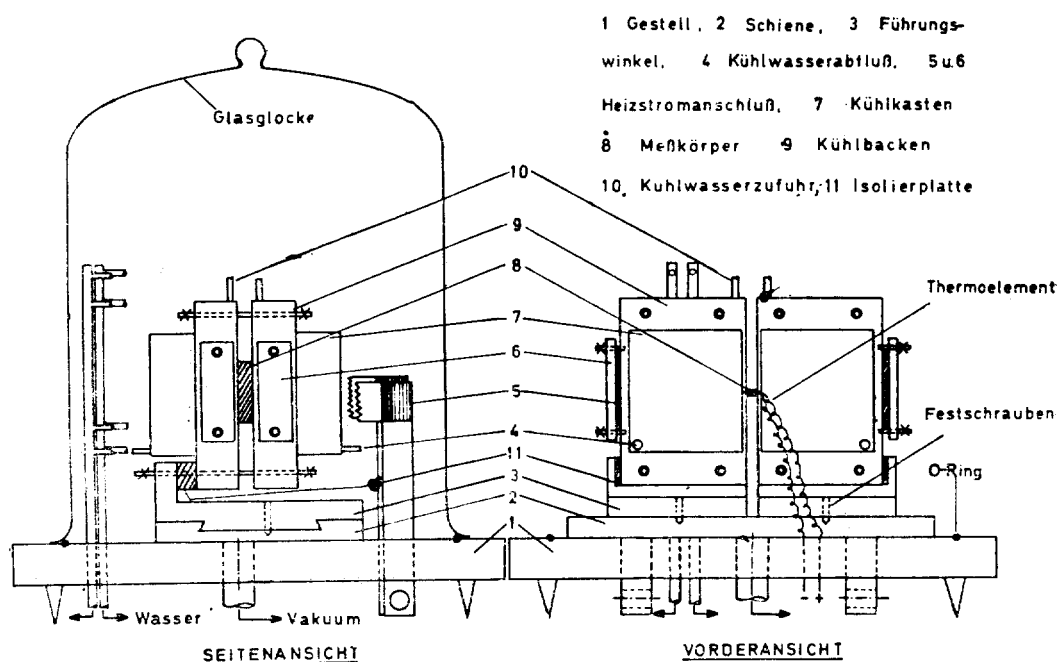


Abb. 4 Die Versuchsanlage für Messung der Wärme- und elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen

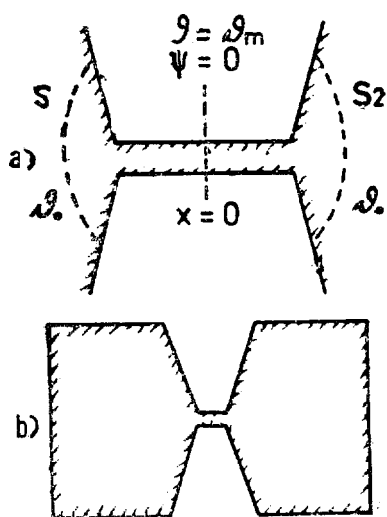


Abb. 3 Meßkörper von Pyrokohlenstoff

und Außenfläche zu vermeiden. Die Umgebungstemperaturen des Meßkörpers wurden mit den Thermoelementen gemessen und bei der Auswertung berücksichtigt. Mit steigender Spannung

wurde die Temperatur der Brücke gemessen und in Abb. 5 wurde die Halbspannung $\frac{V}{2}$ als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die abgelesenen Temperaturen wurden mit den Berichtungswerten für das Teilstrahlungs-pyrometer bei nichtschwarzen Strahlern korrigiert¹⁵. Messungen bei niedrigen Temperature ($<900^{\circ}\text{C}$) waren wegen der Ablesegenauigkeit des Pyrometers nicht möglich und bei hohen Temperaturen ($>2500^{\circ}\text{C}$) war die Abstrahlung der Oberfläche der Brücke nicht mehr vernachlässigbar.

Temperaturmeßfehler 1000°C bis 2000°C

$\pm 7^{\circ}$ bis $\pm 22^{\circ}\text{C}$

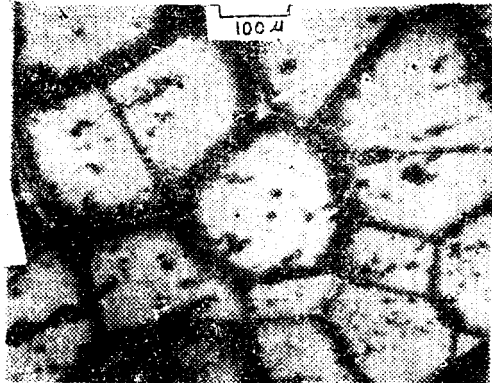
Reproduzierbarkeit der Messung

$\pm 1.9^{\circ}$ bis $\pm 5.7^{\circ}\text{C}$

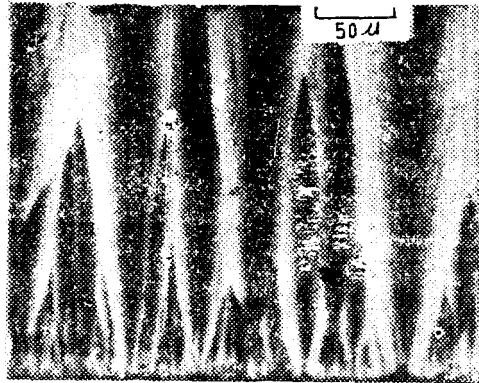
Wie aus den Kurven in Abb. 5 zu entnehmen ist, beträgt der

Potentialgradient des Normalpyrokohlenstoffs

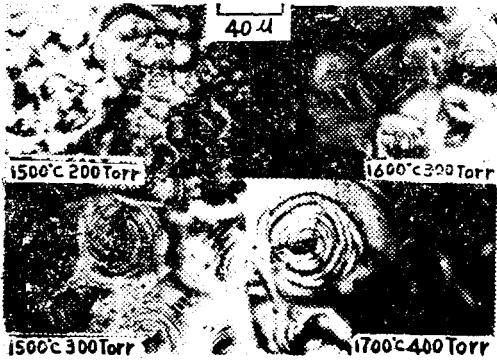
5.2×10^{-4} Volt/grd,



von normalem



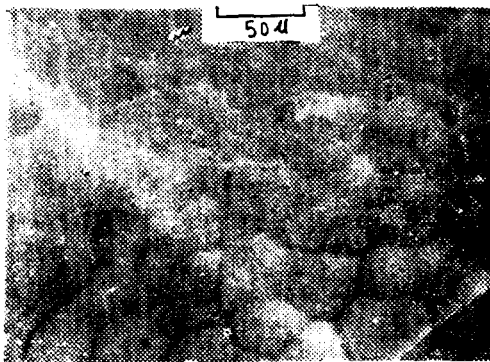
von normalem



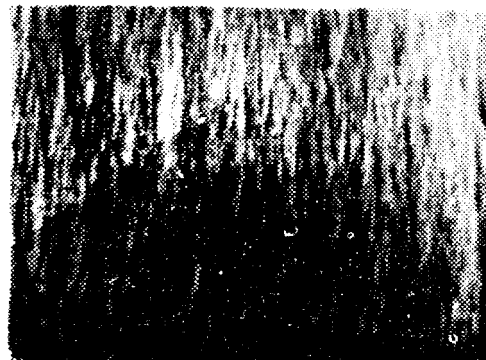
von spiraligen



von spiraligen



von hochregenerativem



von hochregenerativem

Abb. 1. Oberflächenaufnahmen von pyrokohlenstoffen

Abb. 2. Querschliffaufnahmen (ungeätzt, gekreuzte nicols) von pyrokohlenstoff

der des Spiralpyrokohlenstoffs

$$3.77 \sim 3.26 \times 10^{-4} \text{ Volt/grad.}$$

Mit diesen Werten konnten das Verhältnis λ/κ und die LORENZ-Zahlen berechnet werden (s. Tabelle 1, Rubrik 1—5).

Experiment und Ergebnis II Da mit dem obigem Experiment nur das Verhältnis λ/κ ermittelt werden konnte, war es notwendig, eine weitere Stromstärkemessung mit der gleichen Meßanlage durchzuführen, um die Wärme- und elektrische Leitfähigkeit getrennt zu bestimmen. Ein langer, dünner Meßkörper 2 aus Normal- bzw. Spiralpyrokohlenstoff wurde zwischen den Kühlbacken genau so wie oben eingespannt. Zur Kontaktierung der Probenenden wurde Leitsilber benutzt. Die Länge der Brücke betrug 3.0cm und der Querschnitt $1.0 \times 0.5\text{mm}$.

Nun wurde die Stromstärke als Funktion der Temperatur gemessen. In der Tab. 1 sind die

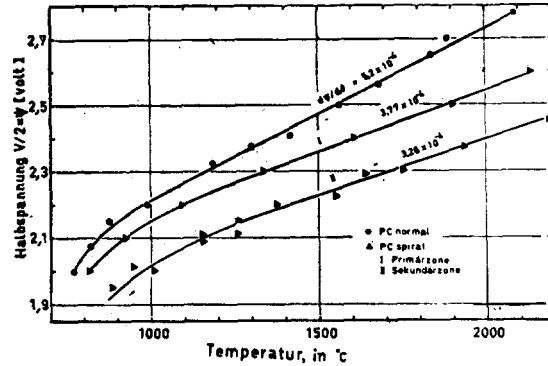


Abb. 5 Die Halbspannung $V/2$ als Funktion der Temperatur

auf diese Weise gemessenen Werte und die daraus mit Hilfe der Gleichung(11) errechneten spezifischen Widerstände zusammengestellt. Die mit Hilfe der Gleichung (9) berechneten Wärmeleitfähigkeiten finden sich in der letzten Rubrik der Tabelle.

Der spezifische Widerstand bei Raumtempera-

Tabelle 1 LORENZ-Zahl, Wärme- und elektrische Leitfähigkeit von den bei 1500—1700°C abgeschiedenen normalen und spiraligen Pyrokohlenstoffen bei 1000° bis 2100°C

| PC normal Meßkörper 1 : Brücke $L=2.00(\text{mm})$ $Q=0.50 \times 1.00$ | | | | | Meßkörper 2 : $L=30.00(\text{mm})$ $Q=0.50 \times 1.00$ | | |
|--|------------------|---|---|---|--|-----------------------------------|--------------------------------|
| T [°C] | ψ [Volt] | $\frac{d\psi}{dT} \cdot 10^{+4}$ [Volt/°C] | $\frac{\lambda}{\kappa} \cdot 10^{+4}$ [Volt ² /°C] | $L \cdot 10^{+8}$ [WattΩ° K ⁻²] | A [Amp] | $\rho_a \cdot 10^{+5}$ [Ohmcm] | λ_a [Watt/ cm°C] |
| 1 0 0 0 | 2.208 | 5.50 | 12.14 | 95.4 | 17.7 | 34.8 | 3.49 |
| 1 1 0 0 | 2.263 | 5.25 | 11.88 | 86.5 | 19.2 | 39.8 | 2.98 |
| 1 2 0 0 | 2.315 | 5.20 | 12.03 | 81.7 | 21.2 | 43.5 | 2.77 |
| 1 3 0 0 | 2.367 | " | 12.34 | 78.4 | 23.5 | 46.4 | 2.66 |
| 1 4 0 0 | 2.420 | " | 12.58 | 75.2 | 25.8 | 48.8 | 2.58 |
| 1 5 0 0 | 2.470 | " | 12.84 | 72.4 | 28.3 | 51.7 | 2.48 |
| 1 6 0 0 | 2.510 | " | 13.05 | 69.6 | 30.9 | 53.6 | 2.44 |
| 1 7 0 0 | 2.572 | " | 13.36 | 67.7 | 34.0 | 54.8 | 2.43 |
| 1 8 0 0 | 2.625 | " | 13.65 | 65.9 | 37.4 | 55.0 | 2.48 |
| 1 9 0 0 | 2.675 | " | 13.90 | 64.0 | 41.2 | 54.0 | 2.57 |
| 2 0 0 0 | 2.727 | " | 14.18 | 62.4 | 45.3 | 53.8 | 2.63 |
| 2 1 0 0 | 2.777 | " | 14.41 | 60.7 | 49.8 | 53.0 | 2.72 |

(Fortsetzung nächste Seite)

| PC spiral Meßkörper 1 : Brücke $L=2.00(\text{mm})$ $Q=0.50 \times 1.00$ | | | | Meßkörper 2 : $L=30.00(\text{mm})$ $Q=0.50 \times 1.00$ | | | |
|--|------------------------|------|-------|--|------|------|-------------------|
| 1 0 0 0 | 2.150 | 5.65 | 12.14 | 95.3 | 26.0 | 9.6 | 12.61 |
| 1 1 0 0 | 2.205 | 4.75 | 10.48 | 76.4 | 27.7 | 11.4 | 9.18 |
| 1 2 0 0 | 2.250 | 4.00 | 9.00 | 61.1 | 29.4 | 13.5 | 6.70 |
| 1 3 0 0 | 2.287 | 3.77 | 8.63 | 54.8 | 31.1 | 15.6 | 5.53 |
| 1 4 0 0 | 2.323 | " | 8.76 | 52.3 | 33.0 | 17.8 | 4.92 |
| 1 5 0 0 | 2.360 | " | 8.90 | 50.2 | 35.2 | 19.9 | 4.47 |
| 1 6 0 0 | 2.396 | " | 9.03 | 48.2 | 37.4 | 21.8 | 4.14 |
| 1 7 0 0 | 2.434 | " | 9.16 | 46.4 | 40.0 | 23.4 | 3.91 |
| 1 8 0 0 | 2.470 | " | 9.32 | 45.0 | 42.9 | 24.6 | 3.79 |
| 1 9 0 0 | 2.507 | " | 9.45 | 43.6 | 46.2 | 26.0 | 3.63 |
| 2 0 0 0 | 2.543 | " | 9.60 | 42.3 | 50.3 | 26.9 | 3.44 |
| 2 1 0 0 | 2.580 | " | 9.73 | 41.1 | 57.2 | 24.9 | 3.91 |
| bei | $\rho_s \cdot 10^{+5}$ | | | $\rho_c \cdot 10^{+2}$ | | | ρ_c / ρ_s |
| Raum. normal | 118.0 | | | 56.1 | | | 475 |
| Temp. spiral | 53.4 | | | 72.3 | | | 1353 |
| norm. spir | 216.6 | | | | | | |

tur wurde mittels der 4-Punkt-Methode bestimmt und unten in der *Tabelle* mitangegeben.

Zusammenfassende Diskussion

Da die Messung der Wärme- und elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen besonders schwierig ist, ist nur in wenigen Arbeiten^{4,5,16} bis zu Temperaturen von 1500°–2100°C gemessen worden. Zuerst sollen die erhaltenen Daten im Vergleich mit Literaturwerten diskutiert und daraus ein zusammenfassender Schluß gezogen werden.

Für Metalle ist das W-F-Verhältnis(LORENZ-Zahl) ein brauchbares Mittel, um die Wärmeleitfähigkeit mit Hilfe der einfach zu messenden elektrischen Leitfähigkeit zu bestimmen. Es ist schon bekannt, daß dieses Verhältnis für Graphit nicht mehr konstant^{17,18} ist. Die LORENZ-Zahl von Graphit ist mehrere hundertmal größer als der freie elektronische Wert. Naturgraphit, der im allgemeinen die höchste elektrische Leitfähigkeit in der Graphitfamilie hat, zeigt die

größte Abweichung von dem freien elektronischen Wert¹⁷. In der *Tabbelle* 1, *Rubrik* 4 sind die gemessenen λ/κ Werte aufgeführt. Sie liegen zwar um mehrere Zehnerpotenzen höher als der elektronische Wert, sind aber von der Temperatur fast unabhängig. Mit dem Verhältnis λ/κ und der elektrischen Leitfähigkeit könnte somit die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden, da die Beziehung $\lambda/\kappa=L\theta$ erfüllt ist. Sie stimmt aber mit dem W-F-Gesetz nur formell überein, weil der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit klein gegen den durch Gitterschwingungen bedingten Anteil der Wärmeleitfähigkeit ist, der 99% vom Energietransport ausmacht^{3,19}.

In der *Abb.* 6 sind neben den gemessene spezifischen Widerständen zum Vergleich zwei Kurven von Literaturwerte^{4,16} aufgeführt. Im Temperaturbereich von 1000° bis 1500°C lassen sich die Meßwerte mit den eigenen Ergebnissen vergleichen. Z. B. bei 1500°C;

| | |
|------------------------------------|--|
| PC hochregenerativ ^{4,20} | $0.25 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ |
| PC normal | $0.52 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ |
| PC spiral | $0.20 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ |

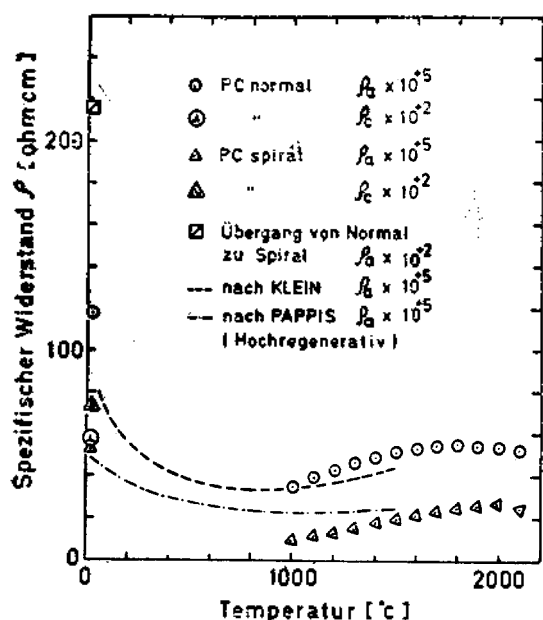


Abb. 5 Der spezifische Widerstand von Pyrokohlenstoff als Funktion der Meßtemperatur

Bei hohen Temperaturen stimmte der Spiralpyrokohlenstoff mit dem hochregenerativen annähernd überein. Aber bei niederen Temperaturen (1000–1200°C) ergaben sich beträchtliche Unterschiede. Die Kurven aus eigenen Meßwerten für Normal- und Spiralpyrokohlenstoff verlaufen annähernd parallel. Dieser Abstand zwischen den beiden Kurven kann nun durch die Strukturunterschiede hervorgerufen werden. Ein Vergleich der für Spiralpyrokohlenstoff gemessenen Werte mit Literaturwerten ist nicht möglich, da entsprechende Messungen für Spiralpyrokohlenstoff bisher nicht publiziert worden sind.

Bei Raumtemperatur wies der Normalpyrokohlenstoff einen hohen ρ_a -Wert auf (s. Tabelle 1 unten), dagegen war das ρ_c des Spiralpyrokohlenstoffes höher als das des Normalpyrokohlenstoffes. Daraus resultiert für den Spiralpyrokohlenstoff ein sehr großer Anisotropiefaktor. Der spezifische Widerstand der Übergangsgrenze zwischen dem Normal- und Spiralwachstum weist

einen besonders großen Wert auf, was durch eine heterogene Überlagerung mit schlechtem Kontakt bedingt ist.

Die Wärmeleitfähigkeit λ_a ist für Spiralpyrokohlenstoff höher als für Normalpyrokohlenstoff, aber mit steigender Temperatur nimmt der Unterschied ab, weil die Strukturempfindlichkeit der Eigenschaften mit steigender Temperatur allmählich abnimmt.

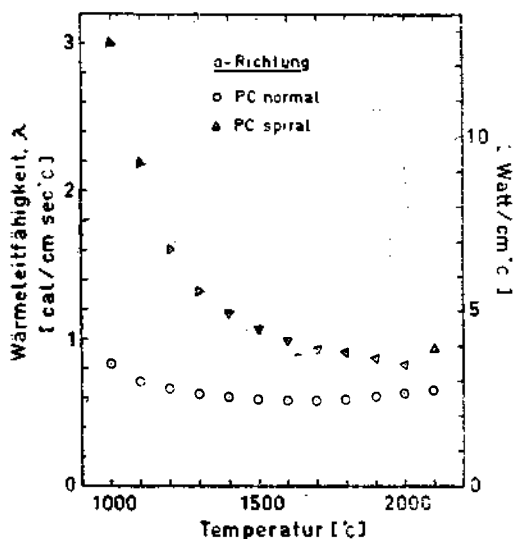


Abb. 7 Die Wärmeleitfähigkeit von Pyrokohlenstoff als Funktion der Meßtemperatur

Wenn die eigenen Meßwerte mit dem Literaturwert verglichen werden, z. B. bei 1544°C;

| | |
|---------------------------------|--------------------|
| PC hochregenerativ ⁵ | 0.907 cal/sec cm°C |
| PC normal | 0.586 cal/sec cm°C |
| PC spiral | 1.020 cal/sec cm°C |

weist z. B. Spiralpyrokohlenstoff einen 10% höheren Wert auf als hochregenerativer Pyrokohlenstoff. In Abb. 7 sieht man, daß bei 1000°C die Kurve von Spiralpyrokohlenstoff sehr stark abfällt. Diese Tendenz zeigt der graphitierter hochregenerativ Pyrokohlenstoff⁴ bei 450°C. Bei Normalpyrokohlenstoff ist die Temperaturabhängigkeit von λ_c wesentlich geringer.

Aus diesen Ergebnissen wurde deutlich, daß der spiralförmige Pyrokohlenstoff eine bessere Struktur hat als der Normalpyrokohlenstoff, die sich in höherer Wärmeleitfähigkeit und besserer elektrischer Leitfähigkeit äußert. Außerdem weist der Spiralpyrokohlenstoff bei Raumtemperatur einen dreimal größeren Anisotropiefaktor als der Normalpyrokohlenstoff auf. Dieser Wert ist etwas größer als der Wert, der bei dem hochregenerativen Pyrokohlenstoff von General Electric Company (USA)⁵ gemessen wurde, welcher bei 2100°C abgeschieden worden war (1353 : 1250)

Literaturverzeichnis

1. Rhee, B.: Dissertation, Uni. Karlsruhe (1970).
- " : *J. of Korean Chem. Soc.*, **1**, 23 (1971).
2. Ubbelohde, A. R., Young, D. A., Moore, A. W.: *Nature*, **14886**, 1193 (1963).
3. Brown, A. R. G., Watt, W., Powell, R. W., TYE, R. P.: *Brit. J. Appl. Phys.*, **7**, 73 (1956).
4. Pappis, J. U., Blum, S. L.: *J. Am. Cer. Soc.*, **44**, 592 (1961); op. cit. **45**, 10 (1962).
5. Vardi, J., Hoch, H.: *J. of Am. Cer.*, **46**, 129 (1963).
6. Ubbelohde, A. R.: *Endeavour*, **24**, 63 (1965).
7. Brown, A. R. G., Clark, D., Eastrook, J.: *J. Less Common Metal* **1**, 94 (1959).
8. Klein, C. A., Holland, M.: *Phys. Rev.*, **136**, A 575 (1964).
9. Reynolds, W. N.: AEREM/R 2821 (1959).
10. LLewllyn, J. F.: "The Physics of Electrical Contacts," Oxford Univ. Press, 1957.
11. Hopkins, M. R.: *Z. F. Phys.*, *Bd.* **147**, 148 (1957).
12. Hopkins, M. R., Griffith, R. L.: *Z. f. Phys. Bd.* **150**, 325 (1958).
13. Powell, R. W., Dewitt, D. P., Nalbantyan, M.: Materials Research in the Air Force, Afml-TR-67-241, August 1967.
14. Juffa, R.: *Electronics*, **32**, 124 (1959).
15. Hütte I, 28. Aufgabe, S. 1477.
16. Klein, C. A.: *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 56 (1962).
17. Smith, A. W., Rasor, W. S.: *Phys. Rev.*, **104**, 885 (1956).
18. Tyler, W. W., Wilson, A. C. Jr.: *Phys. Rev.* **89**, 870 (1953).
19. Taylor, R.: *Phil. Mag.*, **13**, 157 (1965).
20. Blum, S. L., Pappis, J.: *Electronic Progress*, **4**, 17 (1960).