論文

高温における炭素材料の弾性的挙動*

佐藤 千之助** J.F. Andrew***

Elastic Behavior of Carbons at High Temperatures

by

Sennosuke SATO and J.F. ANDREW

(Japan Atomic Energy Research, Ibaragi) (State University of New York at Buffalo, N.Y., U.S.A.)

Recent developments in high temperature technology require advanced knowledge of high temperature mechanical properties of graphite. Quite a lot of information has recently become available concerning the high temperature behavior of the mechanical properties of certain types of commercial graphites. However, there has been but little information available on the dependence of the elastic modulus on temperature for carbon materials made from various types of carbon and heat treated at various temperatures. In this paper, the following studies on static elastic modulus of carbons in bending at high temperatures have been carried out as follows; (1) dependence of Young's modulus on temperature for four basic types of carbons heat treated at 3000°C (soft filler-soft binder, soft filler-hard binder, hard filler-soft binder); (2) a complete system of temperature dependence for these four types of carbons and for glassy carbon and low density carbon has been obtained as these carbons progressively heat treated to higher temperature and then cooled back to room temperature; (3) the dependence of Young's modulus on temperature to 2500°C was measured for pyrolytic and ZTA graphite. It was found that for soft filler materials all the curves of Young's modulus vs. temperature shows a maximum below the heat-treatment temperature. Hard filler bodies show a continuous decrease in modulus with increase of temperature. The ZTA graphite, the low density carbon and the pyrolytic graphite behavior are respectively similar to that of soft filler bodies, whereas the glassy carbon behavior similar to that of hard filler materials.

(Received Oct. 30, 1964)

1 緒 論

炭素または黒鉛材料の高温における機械的性質に関してはすでに多くの報告が発表されている。特に市販人造黒鉛についての高温における弾性率¹⁾または強度²⁾に関しては1950年代から、C.Malmstrom³⁾ら L.Green, Davidson⁴⁾ら および Mason⁵⁾ら によって研究され、一般に高温になるほど弾性率や引張強度が増大し、それぞれ1800°Cないし2400°C付近で極大に達するという普通の材料に見られない特異な性質があり、耐熱性材料、高温構造強度材料として非常にすぐれた性質を持っていることが知られている。しかし炭素または黒鉛材料には多くの種類があり、その黒鉛微結晶の性状も著しく異なるものが続々と開発されている現状である。人造黒鉛は一般に炭素多結晶粒子を充てん材 (filler) とし、ピッチなどの結合材 (binder) によって粘結され焼成されたもので、この構造成分の性状によって種々の特性を有する材料が生ずる。したがって、上

記の高温強度特性においても、その種類や微視的結晶構造によって大幅に変化するものと想像することができる。この課題が一般的に解明されれば超高温強度材としての炭素材料の今後の開発に大きな寄與をなすものと思われる。

本研究は上記の観点において、炭素材料を構成する充てん材 (filler : F) および結合材 (binder : B) の典型的な形式である硬 (H)・軟 (S) 2種につき、その組み合わせでできる4種の基本的形式の炭素料を試作し、これら材料の800°Cないし3000°Cに至る黒鉛化材の弾性率の温度依存性および黒鉛化熱処理進行過程中的室温ないし2400°Cに至る弾性率の温度依存性の両面から曲げ荷重法による測定を行ない軟充てん材 (soft filler : SF) のものだけに弾性率の極大点が存在することを見いだした。この結論は軟充てん材—軟結合材 (SF-SB) に属すると考えられ、最近注目されているパイロリテック・グラファイトや低密度黒鉛、硬充てん材—硬結合材 (HF-HB) の極端な例であるガラス状カーボンにも適用することができることを実験的にたしかめられた。

* 原稿受理 昭和39年10月30日

** 正 会 員 日本原子力研究所 茨城県東海村

*** ニューヨーク州立大学, Buffalo, New York, U.S.A.

Table I. Preparation of the "Green" extruded rods.

	Soft filler-soft binder	Soft filler-hard binder	Hard filler-soft binder	Hard filler-hard binder
Filler type	Texas coke	Texas coke	Phenol formaldehyde	Phenol formaldehyde
Binder type	M-30 coal tar pitch	Phenol benzaldehyde	M-30 coal tar pitch	Phenol benzaldehyde
Filler size	65/100 50 parts 200/270 50 parts	65/100 50 parts 200/170 50 parts	100/150 50 parts through 270 50 parts	100/150 50 parts through 170 50 parts
Binder content	40 parts	35 parts	48 parts	43 parts
Mixing temperature (°C)	140	127	140	140
Mixing time (min)	40	15	40	15
Extrusion pressure (psi)	7 000	5 300	23 000	11 500
Cylinder temperature (°C)	105	100	115	100
Die temperature (°C)			140	105

* Temperature measured by thermocouple embedded in die at the tapered section.

2 供試炭素材料

2・1 4種の基本形式

実験に供された炭素材料は人造炭素材料の基本的成分である filler (充てん材) と binder (結合材) の硬軟 2 種の組み合わせから製造される 4 種の基本的形式つまり (1) soft filler-soft binder (SF-SB), (2) soft filler-hard binder (SF-HB), (3) hard filler-soft binder (HF-SB) および (4) hard filler-hard binder (HF-HB) である。Filler の硬軟は、通例に従い、Raw texas コークスを soft filler に、Phenol formaldehyde resin (Durex No. 175) を hard coke filler に用いて区別した。これらのコースは別々に数時間の間 1 200°C にて電気炉内で焼成され、粉砕のち各種の粒径に選別された。Binder の硬軟は Barrett 社の Medium No. 30 コールタール・ピッチを soft binder に、Phenol benzaldehyde resin を hard binder にして種別した。混ねつ (Mixing) は 130°C 前後の所定温度下で約 2.2 kg をロットとして行なわれた。Binder は予熱された filler 粒子に粉砕して加えられた。成形は模型水圧成型機 (100 ton) を用い、Table I に示す条件にしたがい直径 12.7 mm に押し出し成形され、長さ約 20 cm に切断された。かくして得られた生成形品 (いわゆる Green rod) は温度制御付き電気炉においてシリコン・カーバイトるつばに砂とコークスの混合物の中に垂直に並べて焼成された。焼成温度は約 800~1 000°C 程度で時間当たり約 7°C の昇温速度で注意深く焼成された。

2・2 特殊炭素材料

上記 4 種の基本形式試片の実験の参考として、最近開発された次の 4 種の特殊な製品につき同様な実験を行なった。

2・2・1 パイロリテイク・グラファイト (Pyrolytic graphite) この材料は General Electric Co.*¹ から提供されたものでその製法はごく概念的にいて、ある高温固体表面上に炭素化合物を含むガスが析出して

できる金属光沢を有する固い板状の炭素材料である。しかしこの生成の条件は反応にあづかる材料の温度、圧力、ガス、流量および気体分子の活性化、分解、結合または重合などの変化に至る複雑な過程をとるものと思われるが、現在のところ総合的に理解されているとは言いにくい。その製造の詳細に関してはメーカー各社によってそれぞれの条件を機密に取り扱っている現状のようである。結晶構造には多くの場合、底面が膜面にほぼ平行に配向しているのが特徴で、結晶の大きさや層の整合度が無定形炭素 (Pyrolytic carbon と呼ばれている) 程度のも の から黒鉛に至るまでのものが得られている。この炭化物は古くはカーボン・ランプのフィラメントの表面仕上に使用されており、その後は電気抵抗体など電気部品に使用されてきた。最近、この材料の熱的ならびに高温強度の特長からミサイル部品などにも使用されているらしい。この試料は普通の人造黒鉛とは異なり結合材がなく気孔も少なく、その結晶の方向が高度に整っている点で特徴がある。GE 提供の試料は析出温度が約 2 100°C であったので、さらにこの温度を確認の意味で黒鉛化炉において 2 200°C、30 min の焼きなましを行ない試料とした。なお試片は厚さ約 3 mm の板状で幅 20 mm 長さ 200 mm のものを用いた。

2・2・2 ZTA—黒鉛 この材料は National Carbon Co. から提供されたものでその製法の詳細は発表されていないが、高温に熱していくぶん軟化した黒鉛材料をさらに機械的圧縮を加え高密度化 (供試材料の比重は約 1.995 であった。) したものである。この高温加圧によって市販人造黒鉛と単結晶黒鉛の中間的な性質を示す材料の開発をねらったものである。直接にはミサイルに関連づけて研究されたものであるが、この技術は原子炉減速材としても応用しうるものと思われる。この材料は本質的には前記基本形式の中の SF-SB に属するものであるが、その製造法のゆえにその高温特性がどのように変わるかに着目したい。

*¹ Dr. R. J. Diefendorf 提供

2・2・3 グラス状カーボン (Glassy carbon) い
わゆるグラシー・カーボンは東海電極製造KKにて発
明されたもので、ある種の高分子樹脂を炭化したもの
である。これは何らの結合材を用いることなく製造
された硬質炭素材で、前記4種の基本形式のうちの
HF-HBの極端な一例を示すもので、グラス状の光沢
を有する高度のガス不透過性を有し、炭素とガラスの
性質をあわせそなえた点に特長がある。この材料は非
常にかたくかつもろいもので、ダイヤモンド・カッタ
ーや超音波加工によってのみ切削されている。3000℃
に熱処理した後でも依然として非結晶質であることが
X線デフラクトメータを用いて見いだされている。東
海電極製造KKの型録によると、管材のみならず棒板
溶解用ボートなど各種の形状のものが製造されてお
り、型込や押し出し成形によらず、英国で開発されたいわゆる
不透過性炭素 (Impermeable carbon) における遠心
法とも異なることがうかがわれる。筆者らは硬質炭素
の例であるが、非結晶質、無定形炭素の完全な例とし
て興味をいだいた。本研究に供した試料は厚み2.5mm
の板状 (20cm×10cm) のものから、ダイヤモンド・
カッターによって、幅20mm×長さ200mmの帯状に
切削したものを用いた。熱処理履歴温度は最高約1000
℃であった。

2・2・4 低密度黒鉛 (Low-density graphite) こ
の試料は Great Lakes Carbon Corp. によって製造さ
れ、提供されたものである。この材料の特長は比重が
普通黒鉛の約1/3、約0.640g/cm³で、多孔性のもの
であるため熱伝導率が低く、超高温における断熱材と
して使用されるものである。製法の詳細は不明である
が、メーカーの G. Stecker らの報文から推定すると、
比較的 low-density の粒状炭素に脱水コークスタルを結合材
として用い、通常の方法によるものらしい。なお成形
圧力は非常に低くしている。その green 体は非常にも
ろいので、ステンレス鋼製のさやにて適当な充てん材
とともに3日間約950℃まで焼成される。大型材も製
造可能で、筆者の入手したものは直径30cm、長さ60
cm程度のものであった。以上のように、この材料は
うたがいもなく soft filler-soft binder の典型的な例
に属するものと判断され、上記の基本形式と対比して
興味がある。なお上記の低密度黒鉛に外見がきわめて
類似した見掛け比重約0.646g/ccを有する多孔性低密度
黒鉛が東海電極製造KKによって開発されている。こ
の材料の製法は Great Lakes Carbon Co. とは全く異
なり、ある種の樹脂を熱分解し炭化したものと言われ
ている。それゆえ、この材料は硬質炭素系に属するから、
当然前記4基本形式の hard filler 系に類似した高温
特性を示すものと推察される。上記低密度黒鉛と比較
して興味ある材料である。この材料の高温における

弾性的挙動についてはまだ完了していない。

3 実験方法

3・1 実験装置の構造

高温弾性率を測定するため設計された装置の主要部
分の構造を Fig. 1 に示す。電気炉の構造は人造黒鉛円

Section A-A

1. Deflection measuring rod.	8. Graphite tube (2'' O.D.).
2. Sight port.	9. Graphite sample and support.
3. Lampblack tube.	10. Thermax insulation.
4. Graphite support.	11. Transite cover.
5. Porcelain insulator.	12. Force application.
6. Aluminum H-beam.	13. Copper electrode-water cooled.
7. Aluminum furnace shell.	
(8'' diam.) water cooled	

Fig. 1. Graphite tube furnace for high temperature elasticity equipment.

管 (外径5 cm) を炉心とする抵抗加熱によるもので、
炉心の熱絶縁材としては炭素粉 (カーボン・ブラック)
を用いたものである。炭素試片約12φ×200mm程度の
曲げ用試片はこの炉心管内に単純に支持される。実験
装置の詳細は、図示のように①は試片の曲げたわみを
検出するための油煙炭素棒 (Lampblack rod) で下端
は試片に接し上端は差動トランス・コアに結合される。
②は図示の場合は①の保護管であるが、水平方向では
試料位置の測定孔および試料温度の測定孔として用い
られるもので、炉心管に油煙炭素管③をもって結合し
炉外に導かれる。測温孔として使用する場合は断面図
A-Aに示すように先端にガラス薄板をはめる。④は
炉心黒鉛管⑧を安定にケーシング管⑦に支持する黒鉛
多孔性板である。⑤は④の電気的絶縁のための不導体
性セラムクス製シュール。⑥は炉体構成用H型ビームで、
荷重負荷用およびたわみ検出用装置を支持するもの。

*2 商品名 (米国) Thermax

⑦は約20 μ のアルミニウム・ケーシング管で水冷コイルを有するもの。⑧は炉心黒鉛管で、約50 ϕ ×40 μ ×1500mmのものをを用いた。⑨は試片およびその左右の黒鉛製支持端子で試片の左右端の位置は测温孔②で測定される。⑩は約3000℃の炉心管の熱絶縁で前述のように炭素粉を用いている。⑪は炉体の側壁で炉心管の左右を支持する硬質アスベスト板(厚さ約3cm)。⑫は炉心に装てんされた試片に下部から曲げ集中荷重をかけるためのレバーを含む集中曲げ負荷装置である。このレバーは、Fig. 2に示すように、ピアノ線を介して真空タンクのニードル弁を徐々に開閉することによりベローズを伸縮させて上下される。⑬は⑧の左右の電極で水冷された銅製電極端子である。Fig. 2はこの

Fig. 2. Photograph of the high temperature elasticity apparatus.

状況を示す写真で、①はたわみ測定のための3個の線型差動トランス(LVDT)である。②は曲げ集中荷重をかけるための金属製ベローズ。③は曲げ荷重を計測するため片持りのたわみを測定する方式を採用しているが、そのための差動トランスである。⑤、⑥は曲げ荷重測定用およびたわみ測定用ヘリポット・ダイヤル・⑦はベローズにかかる真空タンクの調節用ニードル・バルブである。Fig. 3は炉心内に装てんされた試片の状況を示したものである。上述のようにたわみの検出には、試片の中心(C)および左右(L, R)の3点にて3個の差動トランスを用いて行なっている。左右のたわみ検出は試片支持端子における異常変形および炉心管の関連変形などの左右の偏差の影響を打消すためのものである。実際のたわみ、 δ は後述の計測回

Fig. 3. Schema of specimen mounting technique and the positions of various lampblack rods and LVDT's.

路によって、中心のたわみCに対する左右のたわみの平均、 $(L+R)/2$ の差を自動的に測定している。それゆえ、弾性率Eはこのたわみの信号をX軸に、曲げ荷重、F、に対する差動トランスの信号をY軸に記録することによりこのF- δ 曲線のこう配から計算することができる。すなわち、Fig. 3に示すように支点間のスパン長さをlとし、左右のたわみ検出棒の間の距離をaとすれば支点から $(l-a)/2$ なる距離にあるたわみLまたはRは次式で表わされる¹¹⁾。

$$L=R=\frac{F}{48EI}\left(\frac{l-a}{2}\right)\left\{3l^2-4\left(\frac{l-a}{2}\right)^2\right\}$$

ここにIは試片断面の二次モーメントである。また中央部のたわみCは

$$C=\frac{Fl^3}{48EI}$$

である。実際に計測されるたわみ δ は前述のように、

$$\delta=C-\frac{L+R}{2}$$

であるから、Eは δ の関数として次式で表わされる。

$$E=\frac{Fa^2}{96\delta I}(3l-a)$$

3.2 荷重-たわみ測定装置

最初、荷重およびたわみの検出は試験用差動トランス(LVDT)と平衡用差動トランスの不平衡電流をサーボモータに入れ、これによって平衡用差動トランスのコアを動作させてその試験用差動トランスの変位に比例した電圧を記録する方式を用いた。しかし、このサーボ・モータ方式は再現性の範囲が狭く、一実験の間に数回のリセットをする必要があったので、最終の方式は次のように設計された。すなわち差動トランスによって測定される変位は40c/s発振器とチョッパ用増幅器、位相感度示器、差動トランスの零調整回路および変位平均化回路などを経てX-Y記録計に導入される。

3.3 実験装置の検定

曲げたわみの測定用差動トランスの検定は試験すべき差動トランスをマイクロメータのヘッドに取り付け、そのヘリポット・ダイヤルの読みを試験すべきコアの移動とし、これを記録させて検定を行なった。また曲げ荷重測定用差動トランスの検定は計量された重錘を載せて行なった。3個のたわみおよび荷重測定用差動トランスの較正曲線は必要な測定範囲においてきわめて線形であった。

Fig. 4はさきに室温における片持り方式による弾性率測定を行なったNational Carbon製普通黒鉛を用い、高温弾性測定装置に装てんした場合の室温での測定例を示したものである。図のこう配からFを計算するとFの増加過程で $9.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 、減少過程では幾分大きく $9.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ なる値を得た。一方、

Fig. 4. Force-deflection curves for a 12.7mm diameter commercial graphite rod mounted in the high temperature apparatus.
(Measured at room temperature).

室温弾性測定装置による値は $9.17 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ であって高温弾性測定装置による値が満足すべきものであることがわかる。実際の高温時の一連の測定は室温時の測定を繰り返し行ない、高温時は $F-\delta$ 曲線のこう配のみを求め昇温に伴う相対的な比率に着目した。

4 実験結果

上記の実験装置を用いて行なった測定の一例を Fig. 5 に示す。これは黒鉛化された HF-HB 試片について

Fig. 5. Sample of recorded force-deflection data for a well-graphitized hard filler-hard binder rod.

て得られたものである。試片のたわみは約0.05mm以下におさえられ、荷重一変位の1サイクルの記録に要

した時間は各温度において約20秒であった。2000°C以上では図示ようにクリープによると思われるループを描くようになるが、荷重増加過程における曲線の傾斜を測定した。

4・1 黒鉛化された材料の弾性率の温度依存性

高温弾性率測定装置に装てんする各種炭素試片をあらかじめ3000°Cに熱処理し、黒鉛化処理を行なったものにつき、その温度上昇に伴う弾性率の温度依存性を測定した。

4・1・1 4種の基本形式 Fig. 6は約2400°Cに至る4種の基本形式の試片についての実験結果を示す。

約2000°C以上で応力一ひずみ曲線にわずかながらループを生じ、クリープの影響を含むものもあった

Fig. 6. Young's modulus vs. ambient temperature for four types of graphitized carbon bodies. The measured points are shown by open and fill-in points of the same shape for increasing and decreasing temperature respectively.

が、負荷を小さくし、生ずるたわみを最小におさえたので得られた結果は充分満足すべきものであった。

Soft filler のもので温度上昇過程と降下過程の曲線が必ずしも一致していない。これはこの材料の場合の支持端子の弛緩に原因するものと思われる。これらの材料において弾性率の極大点はほぼ1800°C近傍に存在することがわかる。従来発表されている市販人造黒鉛の測定でしばしば弾性率の極大点の存在が指摘されているが、本図によって検討するに、この現象はhard fillerのものには認められず、soft fillerのものに限ることがわかる。Binderの種類にかかわらず、弾性率の極大値が存在するが、hard fillerのものはbinderの硬軟にかかわらず極大点が存在せず温度の上昇につれて一様に低下する傾向が認められる。このようにsoft filler機に対する極大点やhard filler材に対する極大点が存在しない事実は弾性率に対する黒鉛材の温

度依存性が主として filler 材料の性質に依存するものであると了解される。

4・1・2 特殊炭素材料 (1) Pyrolytic graphite ;

Fig. 7 は帯板状 (3mm×20mm×200mm) の Pyrolytic graphite の測定結果を示す。

最高 2 000℃ まで測定したのはこの材料の析出温

Fig. 7. Relative Young's modulus as a function of the ambient temperature for a pyrolytic graphite plate.
(Load direction is normal to grain layer)

度までに止めたからである。この材料の弾性率の温度依存性、特に極大点の有無に関して第 5 回 Carbon Conference において論議された問題であったが本実験の結果から 1 700℃ 近傍に弾性率の明りような極大点が存在すると結論することができる。この曲線の一般的挙動は上記 4 基本形式のうち soft filler のものと類似で、Pyrolytic graphite の高温特性がこの形式の挙動をするものと考えられる。

(2) ZTA-graphite ; この試片は直径約 25 cm 長さ約 2 m の ZTA-graphite 素材からその軸方向に一致するような長手を有する丸棒試片 2 本およびそれに直角方向に 1 本の試片を採取した。前者については曲げ荷重の方向が切線方向にかかるものを(A)、半径方向にかかるものを(B)と区別して実験を行なった。Fig. 8 はこれを示すもので、鎖線(黒印)は温度の降下過程を示すものである。曲線 B の場合の降下過程の実験は装置の事故によってとり得なかった。この場合も soft filler と類似な挙動を示し、極大点が多少移動し約 2 000℃ 近辺にある。なお点線は同種の材料についてなされた National Carbon Co. の共振法 (Sonic method) による実験結果⁶⁾で、最高 2 000℃ までのこの実験では極大点の存在が認めにくい。

Fig. 8. Young's modulus as a function of the ambient temperature for ZTA-graphite rod.
(dens. ty $d=1.955$)

4・2 熱処理過程における弾性率の温度依存性

炭素材料の高温における強度や弾性挙動に関する研究は従来その例が必ずしも多くない。これに反して室温時の測定は多くの研究がある。しかしこれらの測定結果の一致は非常に悪く、その原因として最初試料の純度の相異が考えられていた。しかし、近時炭素材、黒鉛材の固体物理的諸性質が詳しく検討されるに従って、試料の純度よりもむしろ黒鉛微結晶の大きさや完全性に原因することが次第に明らかにされてきた。炭素質から黒鉛質への移行は熱処理温度に最も大きく依存する。それゆえ、ここでは熱処理温度の進行過程における弾性率の変化を検討することにする。従来は熱処理後の室温における値だけが測定されて来た。しかし、本装置によれば、同一材を次第に熱処理温度を上昇せしめて、所期の熱処理温度に達した後下降せしめ、次にさらに熱処理温度を上昇せしめてそれを繰り返すことができ、その全過程を 1 本の同一試片を用いて測定することができる。各熱処理過程において室温にもどった際弾性率の測定を行なえば従来の測定例とも直接対比することもできる。これらの実験において昇温速度は毎時約 200℃、熱処理の各段階は約 400℃であった。熱処理の最大温度における保持時間は約 20 分、測定された最高温度は約 2 400℃であった。

4・2・1 Soft filler-soft binder (SF-SB)

SF-SB の試片について上述の熱処理過程に対する測定結果を Fig. 9 に示す。この材料に対する測定開始前の熱処理温度は 1 200℃ であった。図において実線は温度の上昇過程を、点線は降下過程を示し、測定点の白印および黒印がそれぞれの形状の上昇および降下過程に

Fig. 9. Young's modulus as a function of the ambient temperature for a SF-SB rod.

応するものとする。いま、1600°Cに熱処理したものを熱処理温度2000°Cに上げる過程を曲線Aで示せば、約1200°C近辺に弾性率の極大点がある。つぎに温度降下過程は曲線Bに示す。この場合は極大点が約1600°C付近にあるようにみえる。一応室温にもどしこの場合の測定の後2400°Cの熱処理を目標としその昇温過程は曲線Cに示すとおりである。この場合も曲線Bと同様約1600°C付近に極大点がある。最高熱処理温度一定にて約20分保持ののち降下過程にはいる。曲線Dはこの過程を示すものであるが、極大点は幾分上昇し約1700°C付近になる。曲線Dは曲線B、Cよりも高い値になっているのは注目に値する。

本実験結果を観察して次のような結論を導くことができる。(1)試片が熱処理されている間、すなわち前回の最高熱処理温度を超過したものは一般に温度の上昇につれて弾性率は減少する。(2)弾性率の最大値は種々熱処理試片の最大熱処理温度よりも幾分低い目のところに生ずる。(3)試片が2000°Cおよび2400°Cから冷却されるとき、弾性率の急激な減少があらわれる。Fig. 9から室温における値を表示すれば、弾性率の熱処理温度の効果を求めることができ、従来、室温弾性率測定装置によって求めた結果に類似な傾向があることがわかる。

4.2.2 Soft filler-hard binder (SF-HB) SF-HB材に対して類似な方式による熱処理の温度上昇および降下過程において弾性率を周囲温度の関数としてあらわした実験結果をFig.10に示す。この材料の測定開始前の熱処理前温度は約900°Cであった。前熱処理温度1600°Cについての1900°C以下の温度降下過程に対する実験結果は装置の故障のため測定されなかった。こ

Fig. 10. Relative Young's modulus as a function of the ambient temperature for a SF-HB rod.

の試片から得られた最大熱処理温度に関する弾性率の室温における値はSF-SBから得られたものと類似な傾向を示す。一般的には室温における測定装置によるものと類似であるが、熱処理による影響が幾分大きいように思われる。この差異の理由は高温における試片の収縮によるものであろう。4基本形式の炭素材についての熱処理温度における収縮については前に報告されているがhard binderの炭素材の場合非常に大きいことが知られている。

4.2.3 Hard filler-soft binder (HF-SB) 初期熱処理700°CのHF-SBの材料についても同様な弾性率の測定がなされた。Fig.11はその実験結果であって、曲線のあるものはごくわずかの極大点を示すが、その他は全く極大点が存在しない。熱処理過程において、この材料の弾性率は2400°Cまで一多分これ以上でも

Fig. 11. Relative Young's modulus as a function of the ambient temperature for a HF-SB rod.

一はほぼ一様に減少する。この測定から得られた室温の弾性率の熱処理温度依存性は一般に前に報告したものと類似である。

4.2.4 Hard filler-hard binder (HF-HB) 初期熱処理1000℃の HF-HB の材料についても熱処理の温度の上昇、下降の過程における弾性率の温度依存性に関する類似な曲線群が得られた。Fig.12はこれを示

Fig. 12. Relative Young's modulus as a function of the ambient temperature for a HF-HB rod.

す。弾性率の全曲線群は周囲温度の上昇につれて一様に減少し、極大点が存在しない。熱処理温度に関する室温における弾性率の曲線はまた前に得られた結果と類似である。

4.3 特殊炭素材料

Pyrolytic graphite および ZTA-graphite についてはすでに2200℃以上の熱処理を有するものと考えられるから、それぞれ2200℃および2400℃にいたる温度上昇および下降過程のみ測定し、熱処理温度過程の温度依存性を測定しなかった。

4.3.1 Glassy carbon Fig. 13はあらかじめ約1000℃にて熱処理した glassy carbon についての3000℃に至る各段階の熱処理過程における弾性率の温度依存性を示したものである。これら曲線群の一般的な傾向は前記の hard filler 系のものと類似で温度の上昇につれて一様に減少する。各熱処理段階を経た室温時の弾性率を横軸に熱処理温度をとってプロットすると Fig.14の実線に示すようになる。一般的傾向としては測定温度範囲において極大値が存在せず温度の上昇と

Fig. 13. A system of curves of Young's modulus as a function of the ambient temperature for a "glassy carbon" plate.

Fig. 14. Room temperature Young's modulus as a function of heat-treatment temperature for a "glassy carbon" plate.

ともにほぼ一様に減少する。この傾向は hard filler 系の材料と一致する。なお炭素材料は一般にある種の filler と binder の混合体を熱分解し炭化したものであるが、この炭化過程の約800~1000℃近辺に弾性率の最大点が存在するが、同図から glassy carbon においても同様であると推定され、測定開始点の1000℃では温度の上昇につれて弾性率が急減している。図中の点線はそれぞれ1300、2000および3000℃に熱処理した直径約4mm、長さ15cmの丸棒を試料とし、超音波到達時間測定法による glassy carbon の弾性率の測定結果である。この場合の絶対値はわずかながら低い、ほぼ同様な傾向を示す。

4.3.2 Low-density carbon Low-density carbon についても同様な実験を行なった。初期熱処理は約950℃であった。測定の熱処理は上述のものと異なり、1500、1800、2100、および2400℃の4段階であった。Fig.15はこの結果で、温度の降下過程を除外してある。

Fig.15. Relative Young's modulus as a function of the ambient temperature for a low-density carbon rod.

この材料は熱処理によって試片の収縮が著しく、温度降下過程の実験について合理的な結果が得られなかったからである。試験寸法の収縮の影響は次のようにして弾性率の算出に補正された。すなわち前回の熱処理温度から現在の最高熱処理温度まで直線的に収縮するものとし、直径の収縮を補正した。なお試片の長さの変化は炉心管と試片の支持端子が固定されていて、その支持長さが変化しない構造になっているので補正していない。さて同図から前述の soft filler 材料について得られた結論と全く同様な事柄が、さらに明りようかつ誇張的に示されていることがわかる。

5 結 論

以上ここに得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 実験装置に関しては本実験において、約 2400°C まで測定した。その後、炉心管などの炉本体から外に出ている部分の酸化を防ぐように改良したが、さらに冷却コイルなどで遮蔽することにより約 3000°C までの実験が可能である。熱絶縁に用いたカーボン・ブラックはきわめて微視的には良導体であろうが、粉体としてみるときはすぐれた断熱材である。特に 2000°C 以上の高温では今後広く利用されてよい。計測装置では測定の間 (約 10 時間) 装置の安定性は満足すべきものであった。

(2) 4 種の基本形式の炭素材料に対し、3000°C の黒鉛化熱処理を施した場合の弾性率の温度依存性を測定した。従来発表されている SF-SB 系に属する普通の黒鉛に対しては 1800°C 前後に弾性率の極大が存在することが知られているが、本実験の結果もこれを支持するものであった。明りような極大値を示すものは binder の性質にかかわらず soft filler の材料に限られ、hard filler のものは極大が存在しないことが明らかになった。

(3) 特殊な材料に対し、上記の結論の妥当性を検討した。Soft filler 系と考えられる ZTA-graphite, Pyrolytic graphite および Low-density graphite には極大点が存在し、soft filler 系と類似な高温挙動を示すことが明らかになった。これに反し hard filler 系と目される glassy carbon の場合は極大点が存在せず高温の上昇につれて低下する。この傾向は hard filler 系の高温挙動と類似するものである。

(4) 炭素材料はその熱処理によって著しい特性の変化を生じ、その熱処理温度を如何にするかは工業技術上大切な問題である。従来、この熱処理温度の影響を直接その高温処理過程で把握した例がないが、本研究はその処理の全過程の変化を同一材によって測定し、その高温弾性率の著しい変化をあきらかにした。Soft filler 系材料ではその前の最高熱処理温度よりも幾分低い温度で弾性率の極大があるが、hard filler 系では明りような極大点がなく温度の上昇につれて弾性率が低下する。特殊材料もこの例にもれず、soft filler 系の典型的な例としての低密度黒鉛は著しい極大点認められ、hard filler 系の極端な場合と考えられる glassy carbon では熱処理の全過程で明りような極大点が存在しない。各熱処理段階ごとに室温にもどし、室温における弾性率を測定し熱処理温度の影響を検討したが従来の測定例と類似な結果が得られた。

(5) 黒鉛材料の高温における機械的強度の測定に関しては弾性率の場合と同様いくつかの研究が発表され^{1)~8), 13), 14)}ている。これらの結果を検討すると、よく黒鉛化せるもので約 2300~2500°C 付近に強度の極大点が存在するようである。これはここに得られた弾性率の極大点¹⁵⁾が約 1800°C 付近に存在することと比較し、数百度高温側にあることを示すものである。この点に関しては未だ明確に理解し得ないが、前述のように多結晶の普通の黒鉛のヤング弾性率が高温になるにつれて次第に上昇してある極大値を有する事柄はこの材料の特異な性質として知られている。この理由としては多結晶形成過程における非等方的な収縮によって生ずる凍結応力 (Frozen-in stress) の緩和によるとする Mrozowski 説¹⁵⁾や高温に伴う膨脹によって組織がち密化することによるとする Hove 説¹⁶⁾などがあるが、定説とはいえない。本研究の目的はこれを直接究明するものでないが、前述の filler や binder によって高温挙動が相異なる事実から今後この方向の解明に有益な基礎事実を提供するものであろう。

終りにのぞみ、本研究は筆者の一人 (佐藤) が State University of New York at Buffalo の物理学部長 S.Mrozowski 博士の招聘によって同大学 Carbon Research Laboratory に出張中 (1962-July~1963-March.) The Research Foundation of State University of

New York の基金による同博士の依託研究として遂行されたものの一部であることを明らかにし、本研究の遂行にあたり、必要な援助とご指導をいただき、本論文の日本における発表を快諾された同博士に深甚な感謝の意を表する。また研究所の討論に参加され有益な助言が与えられた H. E. Strauss, N. Juul 両教授および都竹、山口両博士、実験装置の計測装置の設計に参加された D. C. Wobscholl 氏、試料の準備を援助された E. Pruuli 氏に感謝の意を表する。

(昭和39年9月7日 第7回高温強度シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) Malmstron, C., R. Keen, and L. Geen, Jr. J. Appl. Phys., **22**, 593 (1951).
- 2) Green, L., Jr. J. Appl. Mech., **29**, 289 (1953); Proc. Fourth Carbon Conf., Pergamon Press, 497 (1960).
- 3) Davidson, H. W., *et al.*, Industrial Carbon and Graphite, Soc. Chem. Industry, Book, p. 551 (1958).
- 4) Mason, I. B., and R. H. Knibbs, Nature, **188**, 33 (1960).
- 5) Diefendorf, R. J., Proc. Fourth Carbon Conf., Pergamon Press, 483 (1960).
- 6) Brown, A.R.G., and W. Watt, Industrial Carbon and Graphite, p. 86.
- 7) Neel, F.A.N., *et al.*, NADD Tech. Rept., 61-72 (1961).
- 8) Yamada, S., and H. Sato, Nature, **193**, 261 (1962).
- 9) 東海電極製造 k.k. カタログ, グラッシー・カーボン.
- 10) Stecker, C., K.H. Sia, and R.D. Tait, Proc. Fifth Carbon Conf., **1**, 583 (1962).
- 11) 日本機械学会編, 機械工学便覧, p. 4-39 (1960).
- 12) Sato, S., and S. Miyazono, Symp. Radiation Damage in Solid and Reactor Materials, IAEA (Italy) SM-25-7 (1962), Carbon, **2**, 2 (1964).
- 13) Wagner, P., *et al.*, Proc. Second U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, **7** 389 (1958).
- 14) Currie, L. M., *et al.*, Proc. First U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, **8**, 451 (1955).
- 15) Mrozowski, S., Proc. First and Second Carbon Conf., University of Buffalo, 31 (1956).
- 16) Hove, J.E., Trans. Metal. Soc., AIME, TP 4 622 E (1958) または Industrial Carbon and Graphite, 501 (1958).