等方性高密度黒鉛の酸化消耗

Weight loss of isotropic high-density graphite during oxidation

佐藤悠紀子^{a)}, 塩田伸二^{a)}, 佐野富美^{a)}, 清水由美^{a)}, 大崎弘貴^{a)}, 西 陽子^{a),*}

Yukiko Sato^{a)}, Shinji Shiota^{a)}, Fumi Sano^{a)}, Yumi Shimizu^{a)}, Hiroataka Osaki^{a)} and Yoko Nishi^{a),*}

The weight loss of isotropic high-density graphite products as a result of oxidation was measured at different temperatures under a constant flow of dried air: at 550 °C for 24 h under an air flow of 4 L min⁻¹, at 700 °C for 2.5 h under 4 L min⁻¹, and at 1200 °C for 1 h under 2 L min⁻¹. By observing the changes in the surface and cross-section of the specimen with oxidation, the weight loss is discussed in relation to the bulk density and whether a purification process was included during the graphite production. At 550 °C, oxidation even occurred inside the block and was markedly accelerated by the presence of metallic impurities, leaving small etch pits with a round cross-section. Weight loss on graphite products without a purification process was 10 ~ 100 times larger than that on products after purification. The weight loss at 1200 °C could be related to the bulk density for all graphite samples, with or without purification.

KEYWORDS: Isotropic high-density graphite, Oxidation, Bulk density, Catalytic oxidation

1. 緒 言

等方性高密度黒鉛は原子炉構造材として用いられるのみでなく、半導体製造用のヒータ、サセプタなど多くの先端産業に使われている。それらの用途は、黒鉛材料一般の耐熱性、電気および熱に対する高伝導性、軽量性などの特徴に加えて、高い密度を持たせ、材料の方向による性質の違いをなくすことによって拓かれたものである。当社では、1973年から等方性高密度黒鉛の生産を開始し、大型ブロックの生産に成功するなど多くの実績を有している¹⁾。

一方、黒鉛を含めた炭素材料すべてにおいて、酸化されやすく消耗することが、特に高温での使用に際して問題となる。炭素材料の酸化については多くの研究がなされており、炭素材料の構造、組織はもちろん、酸化温度および酸化剤に強く依存することが明らかにされている²⁾⁻¹⁵⁾。等方性高密度黒鉛を工業材料として提供するにあたり、その構造や組織を表すX線パラメータ、真密度、かさ密度、強度、弾性率などの物性値に加えて、酸化消耗の基本的なデータを提供、公開することを求められる場合が多い。当社では、酸化消耗についての社内規格を作成し、そのデータをユーザーに提供している。

本報では、等方性高密度黒鉛の酸化消耗率を当社規格に従って決定するとともに、酸化処理後の試験片の表面状態を走査電子顕微鏡で観察し、試験片断面を光学顕微鏡で観察した。そして、測定された酸化消耗率をかさ密度および高純度化処理の有無と関係づけて検討した。この検討を通して、当社の酸化消耗率測定試験規格の妥当性を検討した。

2. 実 験

2.1 試料

当社製等方性高密度黒鉛のうち、かさ密度や灰分量の異なる14種類の製品を選択し、20×32×12.5 mmの大きさの試験片を切り出した。試験片は、アセトン溶液中で超音波洗浄後、100 °Cで2時間乾燥させた。酸化消耗測定前の重量と寸法を計測し、かさ密度を算出した。

使用した等方性高密度黒鉛の真密度、かさ密度、灰分含有量の範囲をTable 1に示した。真密度および灰分含有量は、JIS R 7222¹⁶⁾およびR 7223¹⁷⁾に従って決定した。ここで用いた黒鉛は、14種の製品銘柄から選んだ110の試験片からなり、それらのかさ密度はいずれも1.75~1.95 g cm⁻³の範囲にあるが、灰分含有量は高純度化処理の有無により、Table 1に示したよう

Table 1 Density and ash content in isotropic high-density graphite samples used.

Sample group	Purification treatment	Number of product grades	Total number of oxidized specimens	True density (g mL ⁻¹)	Bulk density (g mL ⁻¹)	Ash content (mass%)
N	No	10	90	2.13 ~ 2.21	1.75 ~ 1.95	0.01 ~ 0.09
P	Yes	4	20	2.18 ~ 2.21	1.75 ~ 1.90	≤0.002

* Corresponding Author, E-mail: y.nishi@toyotanso.co.jp

(平成26年1月6日受理, 平成27年2月20日採択)

a) 東洋炭素株式会社説問事業所: 〒769-1102 香川県三豊市説問町松崎2791

Toyo Tanso Co., Ltd., Takuma Division: 2791 Matsuzaki, Takuma-cho, Mitoyo, Kagawa 769-1102, Japan

http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2015.160

に大きく二つのグループに分けられた。高純度化処理を行った試料（以下、グループPとする）の灰分含有量は0.002 mass%以下と非常に少ない。これに対して、高純度化処理を行っていない試料（以下、グループNとする）の灰分含有量は0.01～0.09 mass%の範囲である。灰分は試料中に含有する金属を酸化物として定量しており、含有金属種および含有量を意図的に制御しているわけではない。したがって、製品銘柄および製造時期によって、灰分量は0.08 mass%の狭い範囲ではあるがばらついている。また、灰分中の金属種をエネルギー分散X線分光装置(EDX)によって同定した結果、Ti, V, Fe, Niなどが検出されたが、その相対割合は試験片ごとにばらついており、一定の傾向は認められなかった。なお、ここで用いた等方性高密度黒鉛の灰分含有量は、人造黒鉛電極（約0.2 mass%以上）に比べて1桁以上低い。

2.2 酸化処理

酸化処理には、Fig. 1に示した管状電気炉を用いた。試験片2個を、Fig. 1中に拡大して示したように、ガス流に平行となるようホルダーから約4 mm浮かせ、互いに約18 mm離して置いた。窒素ガス流通下で550 °Cと700 °Cは約80分、1200 °Cは約4時間かけて目的温度まで昇温した。エアドライヤーを通すことで水蒸気を取り除き、露点を-60 °Cまで下げた乾燥空気を、目的温度まで昇温させた炉の中へ一定流速で流した。酸化処理は、

Fig. 1 Oxidation furnace used and the arrangement of two specimens in the furnace.

①空気流速4 L min⁻¹下に550 °Cで24時間保持、②空気流速4 L min⁻¹下に700 °Cで2.5時間保持、③空気流速2 L min⁻¹下に1200 °Cで1時間保持の3条件で実施した。試験片は各条件で酸化させた後、窒素ガスに変更し、炉内で放冷した。

酸化処理前後の重量変化から酸化消耗率を算出した。さらに酸化処理前後の試験片表面について走査電子顕微鏡（SEM日立製作所）で観察を行うとともに、金属不純物の同定をSEMに付属させたEDX（堀場製作所）によって行った。また、酸化処理した試験片内部を観察するため、Fig. 2に示したように、試験片をのこぎりで切断してその断面を樹脂埋め研磨した後、光学顕微鏡（OPMオリンパス）で観察した。さらに、試験片中に含まれる金属種を特定するため、酸化消耗測定後試験片を粉碎し、蛍光X線装置（XRFリガク）にて金属種の同定を行った。

3. 結果

3.1 各温度での酸化消耗率

Fig. 3a), b)およびc)に、550, 700および1200 °Cで各黒鉛試料について測定した酸化消耗率を、かさ密度に対してプロットした。各温度での酸化消耗率は、特徴的な挙動を示した。

550 °Cでの酸化消耗率(Fig. 3a))は、高純度化処理をした黒鉛（グループP）では0.1～0.5 mass%と非常に低いものに対して、高純度化していない黒鉛（グループN）ではグループPよりも高い値を示した。グループNでは10種の製品銘柄間の酸化消耗率が1～22 mass%とばらつきが大きく、ここでは、酸化消耗率でさらに二つのグループに分けて検討することにした。550 °Cでの酸化消耗率が平均で5 mass%以上の銘柄をN-1、5 mass%以

Fig. 2 Cutting of the specimen after oxidation in order to observe its inside.

Fig. 3 Dependences of oxidation loss on bulk density for high-density isotropic graphite samples. Non-purified samples were divided two groups by oxidation loss at 550 °C. ○: group N (N-1), △: group N (N-2), □: group P. a) Oxidation at 550 °C, b) 700 °C and c) 1200 °C.

下の銘柄をN-2とした。

グループNの酸化消耗率のばらつきは、金属不純物の含有量のばらつきに起因していると考えられた。そこで、酸化消耗率を灰分含有量に対してプロットしたところ、灰分が多いほど酸化消耗率が大きくなる傾向は見受けられた。しかしながら、有意な相関性を認めることはできなかった。このことは、不純物金属をまとめて灰分として定量しており、金属種を考慮していないためと考えられる。

そこで、試験片中に含まれる金属種を特定するため、酸化消耗測定後試験片の蛍光X線測定を実施し、金属種を調べた。グループNのうち酸化消耗率が高い試験片(N-1)と小さい試験片(N-2)から任意の各1個、グループPから任意の1個を選択して測定した結果、N-1試験片からはSi, Ca, Ti, Fe, N-2試験片からはSi, Vが検出された。グループPの試験片からの検出元素はなかった。グループN-1およびN-2の測定結果のように、製品銘柄によって含まれる金属種が異なっており、また、同一銘柄でもロットが異なると今回検出されたものとは異なる金属種を含んでいる可能性があるため、どの金属種が酸化消耗に寄与しているかを明らかにすることはできなかった。

700℃での酸化消耗率は、グループNのばらつきが550℃の場合よりさらに大きかった。グループN-1試料は22~41 mass%と大きい消耗率を示す一方、グループN-2の試料は酸化消耗率が小さく、グループP試料の消耗率に近い値を示した(Fig. 3b))。

550℃および700℃での酸化消耗率とかさ密度の関係を見ると、特にグループN-1でかさ密度が低いものほど酸化消耗率が大きくなる傾向が見られた。

1200℃での酸化消耗率(Fig. 3c))は、高純度化処理の有無による差は認められず、ほぼ一定値であった。高純度化処理の有無や、試料中に含まれる金属種および金属含有量にはほとんど関係なく酸化が進行していると言える。他温度域の測定結果と同様に、酸化消耗率はかさ密度に依存する傾向が若干だが見ら

れており、かさ密度が低いものほど酸化消耗率は大きい傾向にあった。

3.2 酸化処理後の表面および切断面の観察

酸化温度の違いは、酸化処理後の試験片の外観にも現れていた。Fig. 4に、グループNに属する試料について、酸化処理前の試験片と各温度で酸化処理した後の試験片の外観写真を示した。

550℃で24時間酸化処理した試験片は、表面が酸化消耗により若干粗になったように見受けられるが、試験片の外観および大きさは、酸化処理前のものと比べると肉眼では区別がつかなかった。しかし、1200℃で1時間酸化処理した試験片は、試験片の縁が丸くなっており、寸法も明らかに小さくなっていた。そこで、グループN試料のうち酸化消耗率が高い試料(N-1)と小さい試料(N-2)より各1種ずつ、グループP試料から1種を選んで試験片表面のSEM像および切断面のOPM像の観察を行った。なお、3種の試料はかさ密度が $1.77 \sim 1.80 \text{ g cm}^{-3}$ 付近のものを選んだ。

a) 550℃における酸化

Fig. 5に、550℃で酸化消耗させた試験片表面のSEM像を示した。グループNに属する試料のうち酸化消耗率が高い試料(N-1)は、Fig. 5(a-1)および(a-2)に示したように550℃酸化に

Fig. 4 Appearance of the specimens before and after oxidation. (a) Before oxidation, (b) after oxidation at 550 °C, (c) at 700 °C and (d) at 1200 °C.

Fig. 5 SEM images of the specimens after oxidation at 550 °C for 24 h. (a-1) and (a-2) The sample in group N (N-1) with high oxidation loss, (b-1) and (b-2) that (N-2) with relatively small oxidation loss, (c-1) and (c-2) the sample in group P.

よって断面がほぼ円形に近い多数の穴が生じていた。これは、金属を触媒とした酸化によるエッチピット⁶⁾と考えられる。これに対してグループP試料では、Fig. 5(c-1)および(c-2)に示したように、このようなエッチピットはほとんど認められず、表面が僅かに荒らされた状態が観察された。グループNに属し酸化消耗率のより小さい試料(N-2)では、N-1試料に比べてエッチピットの数が少なく、ピット深さはN-1のものよりも浅かった(Fig. 5(b-1)および(b-2))。N-1試料のエッチピットの底部分をEDXで測定したところ、Ti、Vなどが微粒子として認められる場合があった。

エッチピット以外の場所では、酸化によって表面が荒らされた様子が認められ、原料としたコークス粒同士の境界部分が選択的に酸化されて生じた不定形のピットが観察された。しかし、黒鉛による差を認めることは難しかった(Fig. 5(a-2), (b-2)および(c-2))。

550℃酸化処理後の試験片切断面のOPM像をFig. 6に示した。各OPM像において、右辺の中央が試験片の中心であり、他の3つの辺が試験片の外表面である。N-1試料では多数の円いエッチピットが認められた(Fig. 6(a))。エッチピットはブロック表面に多く生成しており、ブロック中央に向けて減少する傾向にあるが、中心部でもエッチピットの生成は明らかに認められた。N-2試料でもエッチピットが認められたが、N-1試料よりもその数ははるかに少なく、試験片全体に点在していた。また、エッチピットの径はN-1試料のものより小さかった(Fig. 6(b))。P試料では円形のエッチピットはほとんど見られず、コークス粒境界付近に不定形のピットが認められた(Fig. 6(c))。

b) 700℃における酸化

Fig. 7およびFig. 8に、700℃で酸化消耗させた試験片表面のSEMおよび切断面のOPM像を示した。N-1試料では、試験片表面が激しく消耗して多数の穴が生成しており、それらが互いにつながった部分も多数観察された(Fig. 7(a-1)および(a-2))。このような激しい酸化消耗は、Fig. 8(a)の切断面のOPM像か

ら分かるように、試験片表面付近(表面から深さ1mm以下の範囲)に限られており、試験片内部にはほとんどエッチピットは認められなかった。これらの表面付近のエッチピットはいずれも円形に近い断面を持っていた。一方、N-2試料の試験片では、円いエッチピットの数をはるかに少数で、径も小さかった。また、ピットがつながっている状態は認められなかった(Fig. 7(b-1)および7(b-2))。P試料ではN-1およびN-2試料のような円いエッチピットではなく、不定形のピットが多数観察された(Fig. 7(c-1), (c-2)およびFig. 8(c))。

c) 1200℃における酸化

1200℃酸化処理後のN-1試料の像をFig. 9に示す。1200℃については、各グループ試料の表面のSEM像および切断面のOPM像に大きな差は認められなかったので、N-1試料の像のみを示した。

Fig. 4(d)の外観写真と同様に、試験片の縁が酸化されて丸くなっていた(Fig. 9(b))。さらに、試験片表面が荒らされ、原料コークスの粒子が認められた(Fig. 9(a-2))。このことから、コー

Fig. 6 Optical micrographs of the cross-section of the specimens after oxidation at 550℃ for 24 h. (a) The sample in group N (N-1) with high oxidation loss, (b) that (N-2) with relatively small oxidation loss, (c) the sample in group P.

Fig. 7 SEM images of the specimens after oxidation at 700℃ for 2.5 h. (a-1) and (a-2) The sample in group N (N-1) with high oxidation loss, (b-1) and (b-2) that (N-2) with relatively small oxidation loss, (c-1) and (c-2) the sample in group P.

Fig. 8 Optical micrographs of the cross-section of the specimens after oxidation at 700 °C for 2.5 h. (a) The sample in group N (N-1) with high oxidation loss, (b) that (N-2) with relatively small oxidation loss, (c) the sample in group P.

クス粒子間のバインダーピッチ由来の炭素が選択的に酸化されていると推察された。550 °Cおよび700 °Cに比べて数ははるかに少ないが、円いエッチピットも観察された。

4. 考 察

炭素材料のガスによる酸化は、その反応速度が律速過程となる段階と、酸化ガスの拡散速度が律速過程となる段階が存在することはよく知られている^{2),3)}。等方性高密度黒鉛ブロックを試験片とした本研究の結果は、この二つの段階が存在することを明確に示していた。550 °Cでの酸化は試験片中心部でも生じていたことから、炭素と酸化ガス（酸素）との接触は十分であり、酸化消耗は酸化反応速度によって律速されていると言える。これに対して、1200 °Cでは表面のみで酸化消耗が生じていた。これは、酸化反応速度が非常に速く、試験片内部にまで酸素が拡散することができなかったためと考えられる。したがって、1200 °Cの酸化消耗は、酸素の黒鉛試験片表面への拡散速度によって律速されていると言える。700 °Cは酸化反応速度と酸素ガスの拡散速度が拮抗し、反応律速段階と拡散律速段階の間にあると考えられる。

空気流速4 L min⁻¹下、550 °Cで24時間酸化処理したグループPの黒鉛の酸化消耗率は0.1~0.5 mass%と非常に低かった。これらの黒鉛は金属不純物の含有量が非常に少なく、測定された酸化消耗量は黒鉛と酸素の化学反応による質量減少に非常に近い値と考えられる。これに対して、高純度化処理を施していないグループNの黒鉛を同条件下で酸化処理すると、高純度処理品と比べて約10~100倍の消耗量を示し、その絶対値は1~22 mass%の広い範囲にわたっていた(**Fig. 3a**)。このことは、黒鉛中の不純物金属の触媒作用により酸化反応が加速されるために、酸化消耗量は金属の含有によって大きくなったと考えられる。しかも、酸化反応が加速されるのは金属粒子の周囲に限られるために、円形に近い断面を持つエッチピットが多数検出されたと考えられる(**Fig. 6(a)**)。しかしながら、前述したように、灰分量と酸化消耗率との間には有意な相関性を見出すことができなかった。**Table 1**に示したように、グループN試料の灰分量は0.01~0.09 mass%の狭い範囲にある。したがって、グループN-1とN-2で酸化消耗率が1桁近く異なること

Fig. 9 SEM images (a) and optical micrographs (b) of the specimen N-1 after oxidation at 1200 °C for 1 h.

(**Fig. 3a**)は、灰分に含まれる金属が異なっていることを示唆しているが、本研究では明らかにすることができなかった。種々の金属がそれぞれ固有の酸化促進効果（ガス化反応に対する触媒活性として示されている^{4),6)}を持つことが指摘されている。しかし、本研究で用いた黒鉛試料はいずれも工業製品であり、トータルの金属含有量は低く抑えるように注意が払われているが、含有する金属種までも制御されているわけではないので、製品銘柄によって酸化消耗率にばらつきが生じており、個々の金属の酸化消耗への寄与を特定することはできなかった。

1200 °Cでの酸化消耗は、550 °Cおよび700 °Cでの消耗に比

べて格段に速いため、空気流速を 2 L min^{-1} と低くするとともに、保持時間を1時間に短縮せざるをえなかった。しかし、その酸化消耗率はNおよびPグループで区別することはできず、一つのかさ密度依存性に近似できた。1200℃での酸化においても、金属が触媒として作用した場合に認められる円形断面のエッチピットが僅かであるが認められた(Fig. 9)。1200℃の高温では、金属不純物による酸化反応の加速も生じたが、酸素ガスと炭素原子の反応(酸化反応)が、より急速に生じたことを示唆している。

酸化温度550℃、酸化時間24時間という条件を選ぶことによって、灰分として定量される金属不純物量が0.01 mass%と低い値でも、その存在がエッチピットとして可視化し得ることが明らかとなった。Fig. 6(a)に示した黒鉛では、金属がほぼ均一に分散していると言える。この手法を用いれば、黒鉛ブロック中の金属不純物の存在が可視化でき、その分散状態を明らかにできる。1 mass%以上の灰分を含んでいる製鋼用黒鉛電極については、鉄などの金属のX線透過率が低いことを利用してその分布を測定する方法(radiograph)および、セラミック平板上に静置した黒鉛を酸化、ガス化することによって灰分の分布として金属不純物の分布を測定する方法(ash pattern)が提案されている¹⁸⁾。しかし、0.1 mass%以下の低い灰分含有量を持ち、金属不純物が微粒子として存在している高密度等方性黒鉛にこれらの方法を用いることは極めて難しい。

酸化消耗率は、その測定条件からも強い影響を受ける。たとえば、酸化のための炉の形状および大きさ、試験片の大きさおよび設置状態、酸化剤としての空気の流速および湿度、酸化させる温度と保持時間などが挙げられる。本報では、これらの条件を一定にして測定した結果を選び、550℃および700℃でのグループN試料についてのばらつき(Fig. 3)を、微量ではあるが確実に存在している不純物金属種によるものとして議論した。しかし、本報で使用した酸化消耗率の値は、長期間(約4年間)にわたり測定した結果を比較していることから、測定期間中にこれらの測定条件が僅かに変わっているかもしれないという疑いを完全にぬぐい去ることはできない。たとえば、偶発的な湿度の増加は酸化消耗率を大きく増やすことが予想される。今後、さらにこれらの測定条件の正確さを上げるとともに、より精密に制御が可能な測定条件を模索していく必要があるだろう。

5. 結 論

550℃での酸化は、酸素ガスの試験片内部への拡散が十分であり、酸化消耗は酸化反応速度によって律速され、しかも、酸化反応は金属不純物によって加速された。これに対して、

1200℃での酸化は、酸化反応が急速に進むために試験片内部にまで酸化が及ばず、試料表面で酸化が進行した。また、金属不純物により酸化反応が加速されることが少なく、高純度化処理の有無による酸化消耗率の差は認められなかった。700℃での酸化は、反応律速段階と拡散律速段階のほぼ中間段階であった。

本研究の結果から、酸化消耗率を決定するために当社規格で採用している条件、すなわち、①空気流速 4 L min^{-1} 下に550℃で24時間保持、②空気流速 4 L min^{-1} 下に700℃で2.5時間保持、③空気流速 2 L min^{-1} 下に1200℃で1時間保持はほぼ妥当な条件であると言える。なお、酸化ガスとして空気をを用いることは簡便ではあるが、その乾燥には十分に注意を払う必要がある。

550℃で酸化することにより、等方性高密度黒鉛中に微量(灰分として0.1 mass%以下)に含まれている金属不純物微粒子の分布を、エッチピットの分布として簡単に可視化できることが明らかとなった。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、富田英子氏、大西千尋氏にご協力いただきましたことをここに深謝いたします。

文 献

- 1) 近藤純子, 炭素素原料科学と材料設計IX (CPC研究会編) (2007) pp. 112-121.
- 2) 山内 繁, 佐々 正, 炭素材料入門 (炭素材料学会編) (1972) pp. 74-81.
- 3) 今井 久, 改訂炭素材料入門 (炭素材料学会編) (1984) pp. 75-85.
- 4) 京谷 隆, 新・炭素材料入門 (炭素材料学会編) (1996) pp. 62-68.
- 5) I. W. Smith, *Fuel* **57** (1978) 409-414.
- 6) E. Breval, M. Klimkiewicz, D. K. Agrawal and F. Rusinko Jr., *Carbon* **40** (2002) 1017-1027.
- 7) L. Babout, P. M. Mummery, T. J. Marrow, A. Tzelepi and P. J. Withers, *Carbon* **43** (2005) 765-774.
- 8) J. R. Hahn, *Carbon* **43** (2005) 1506-1511.
- 9) H. Kawakami, *TANSO* **1986** [No.124] 26-33 [in Japanese].
- 10) M. Takahashi, M. Kotaka and H. Sekimoto, *J. Nucl. Sci. Technol.* **31** (1994) 1275-1286.
- 11) E. L. Fuller and J. M. Okoh, *J. Nucl. Mater.* **240** (1997) 241-250.
- 12) E. S. Kim, K. W. Lee and H. C. No, *J. Nucl. Mater.* **348** (2006) 174-180.
- 13) E. S. Kim and H. C. No, *J. Nucl. Mater.* **349** (2006) 182-194.
- 14) S. H. Chi and G. C. Kim, *J. Nucl. Mater.* **381** (2008) 9-14.
- 15) C. I. Contescu, T. Guldán, P. Wang and T. D. Burchell, *Carbon* **50** (2012) 3354-3366.
- 16) JIS R 7222: 1997, 黒鉛素材の物理特性測定方法(1997)日本工業規格 (in Japanese) (Test methods for physical properties of graphite materials).
- 17) JIS R 7223: 1997, 黒鉛素材の化学分析方法(1997)日本工業規格 (in Japanese) (Chemical analysis of graphite materials).
- 18) T. Noda and M. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **36** (1963) 112-114.