人造グラファイト材料用高温熱膨張計測装置の開発

Development of a device for the measurement of the thermal expansion of artificial graphite materials at high temperature

岩下哲雄^{a),*}

Norio Iwashita^{a),*}

A device that simultaneously measures the dimensional changes of artificial graphite due to thermal expansion by two methods, contact and non-contact, has been developed. The contact method uses high-density isotropic graphite as a reference material, measurement jigs and a heater in electric furnace. The latter used a laser micro-gauge. An accurate measurement of the linear thermal expansion and the coefficient of thermal expansion at temperatures as high as 2400 °C could be made by the device using these two complementary methods.

KEYWORDS: Artificial graphite, Thermal expansion, Coefficient of thermal expansion, Graphitization

1. 緒 言

人造グラファイト材料は、シリコン半導体製造、電炉製鋼、アルミニウム精錬などに使われている。高温に耐え、かつ導電性を有する発熱体および電極材料として、それら製造に必要不可欠な材料である。近年、これらの製造業の製造工程は大型化され、人造グラファイト材料による温度制御の重要性は増している。炭化ケイ素(SiC)単結晶などパワー半導体材料の製造には2000 °Cを超える高温での結晶成長プロセスが必要とされるため、超高温域での物性評価が非常に重要となってきた。しかし、人造グラファイト材料の高温での電気抵抗、熱伝導性、機械的強度などの物性は、原料や製造方法の影響を強く受けるため一様でなく、グラファイト材料ごとに、物性の温度依存性を評価することが求められている。

筆者の所属している産業技術総合研究所の前身の一つである大阪工業技術試験所では、これまでに2000 °Cを超える高温下での機械的強度や電気抵抗などの物理特性を計測する装置を開発し、さまざまな人造グラファイト材料の高温での温度依存性を評価してきた¹⁾。

材料を高温下での製造プロセスで利用するためには、材料自体の耐火・耐熱などの耐熱衝撃性が求められる。一般に、材料は温度変化で体積が変わるので、1 °Cの温度変化に対する寸法変化率、すなわち、熱膨張係数(coefficient of thermal expansion; CTE)が耐熱衝撃性評価の指標となる。そこで筆者は、高温での人造グラファイト材料の熱膨張を接触法と非接触法により同

時に測定できる装置の開発に取り組んだ。また、2000 °Cを超える高温まで寸法変化を測定できることは、一次焼成(炭素化)されたカーボン材料の高温熱処理、すなわち黒鉛化における変化をその場計測することになる。このような高温熱処理に伴う寸法変化についても後半で紹介する。

2. 装置開発と測定結果

高温での耐火物などの熱膨張を試験する方法は、JIS R2207「耐火物の熱膨張の試験方法」で規格化されている。しかしながら、接触法による線熱膨張率の測定において参照物質として従来用いられてきた高純度アルミナ焼結体は、2000 °Cを超える高温では使用できず、より耐熱温度の高いグラファイトを使用するしかない。他方、レーザーマイクロゲージ(LMG)をはじめとするレーザー光走査型寸法測定器を用いた非接触法の熱膨張率の測定は、超高温では電気炉からの放射光が強烈で受光部に散乱光が入り込むため、これまでは1800 °C程度までの温度が上限であった。

今回、発熱体および計測ジグだけでなく、参照物質にも高密度等方性グラファイトを用いて超高温用の熱膨張計測装置を開発した²⁾。接触法による測定では、高密度等方性グラファイトの耐熱温度である3000 °C付近まで計測できるが、超高温領域では、炉内温度と炉外に設置した差動トランス(伸び計)との温度差が大きく、測定誤差が大きくなる。そこで、LMGを導入して、接触法と非接触法による計測を互いに比較できるようにした³⁾。非接触法による測定については、電気炉からの散

* Corresponding Author. E-mail: n-iwashita@aist.go.jp

(平成27年3月23日受理、平成27年5月12日採択)

a) 国立研究開発法人産業技術総合研究所 計量標準総合センター 分析計測標準研究部門: 〒305-8569 つくば市小野川16-1

Research Institute for Measurement and Analytical Instrumentation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST: 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2015.135

Fig. 1 Schematic illustrations of the high temperature thermal expansion measurement device. (a) Projection illustrations from the front and (b) projection illustrations from above.

乱光がLMGの受光部に入りにくいように設計した。これらにより、2400℃まで両方法による熱膨張率の同時計測が可能になった。

Fig. 1に開発した装置の概念図を示す。試験片と計測ジグをセットできるように、高密度等方性グラファイトの発熱体を電気炉の前後面に配置した。なお、前面の発熱体は、電気炉のドアの内側に取り付けてある。**Fig. 1(b)**には、ドアを開けたときの発熱体の様子も描いてある。左右面にはLMGによる計測ができるように光路を確保した。試験片と接触法による計測用の検出棒と差動トランスは電気炉の上下方向に配置した。また、この装置の試験片サイズは、直径20 mm×長さ100 mmの丸棒とした。これは、工業用カーボン材料の物理特性測定方法のJIS規格(JIS R7222)に準拠したサイズである。

実際の電気炉内の写真を**Fig. 2**に示す。電気炉は倉田技研(株)の特注品である。カーボン断熱材に囲まれた空間の中心部分に試験片を保持する支持管をセットした。接触法による熱膨張を計測するための検出棒が試験片の上部に接触して、断熱材中を経て電気炉上部へとつながっている。支持管と検出棒の材質は、高密度等方性グラファイトを用いた。支持管の背後に

Fig. 2 Photo of furnace inside of the developed device.

Fig. 3 Photo of situation of laser beam and support tube holes.

は、発熱体としての等方性グラファイト板が見られる。

LMGのレーザービームを受光するための支持管や電気炉に工夫を凝らした。その様子を**Fig. 3**に示す。今回開発したLMGは、東京光電子(株)製のLMG D5-1505II-HSを用いた。レーザービームの幅は150 mmである。電気炉の外側にLMGの発信部と受光部を設置するが、レーザービームを電気炉内に取り入れる窓は、150 mmの幅とする必要はなく、長さ100 mmの試験片の上部と下部にそれぞれビームが照射されるように穴を準備すれば、熱膨張の測定は可能である。支持管も同様に、試験片の上下の端部が露出されるように穴が空けられており、レーザービームとの関係を示したのが**Fig. 3**である。

接触法による熱膨張測定には、熱膨張率が既知な参照物質を用いて装置定数を求めておく必要がある。JIS R7222法によると、参照物質と測定ジグ(検出棒および支持管)は、同じ材質とすることとなっている。そこで、今回の参照物質は、高密度等方性グラファイト(新日本テクノカーボン(株)製IGS743)とした。

Fig. 4a)は、LMGを用いて計測した参照物質の熱膨張による伸び量の室温から2400℃までの温度依存性結果である。**Fig. 4b)**には、伸び量から求めた線熱膨張率と熱膨張係数の温度依存性を示す。ちなみに、昇温および降温の速度は10℃/minである。1400℃までの測定結果は、従来法によって計測された熱膨張率から計算した参照伸び量とよく一致していた。また、1400℃以上の高温領域のデータは、今回初めて得られた計測

Fig. 4 Measurement results by the developed device. (a) LMG measurement results of the change caused by the thermal expansion of high-density isotropic graphite (IGS743, reference material) and comparison with reference values. (b) Linear thermal expansion and coefficient of thermal expansion (CTE) of during heating (rate: 10 °C/min).

結果であり、新規な参照データとなる。

接触法による昇温過程と冷却過程の伸び量は、検出棒など計測ジグの熱膨張が試験片を加熱している電気炉の温度変化に正しく追従できないために一致しない。測定温度が高くなるとなお一致しない。他方、非接触法の昇温過程と冷却過程の計測データには、ほとんど差異がない。これは、非接触法による熱膨張計測の特徴であり、利点でもある。

今回開発した装置を用いることにより、2400 °Cといった超高温域、言い換えると、黒鉛化の初期段階の試験片の寸法変化を“その場計測”が可能である。**Fig. 5**は、一次焼成（炭素化）されたグラファイト素材の測定結果である。1000 °Cまでは正の熱膨張を示したが、1000 °C以上になると熱処理に伴う

Fig. 5 Measurement results of the linear thermal expansion and coefficient of thermal expansion (CTE) during the graphitization of carbonized material.

急激な熱収縮が始まることがわかる。この熱収縮の挙動は、1600 °C付近で変化することが今回初めて見いだされた。この試験結果は、熱処理による歩留まりの低下を改善する基礎データとなる可能性がある。

人造グラファイト電極の黒鉛化プロセスにおいては、パフイング(puffing)と呼ばれる異常な熱膨張が観測されることが知られている^{4),5)}。今回開発された装置を用いて、筆者は、まだこのパフイング現象を直接観察した経験はないが、高温域まで寸法変化を精度良く測定できることは、パフイング現象の分析に役立つであろう。

この**Fig. 5**にはLMGによる非接触法と接触法による熱膨張率の計測結果を示している。先にも述べたように、1400 °C以上の試験温度での接触法の参照データは、LMGを用いた非接触法から得られた値(**Fig. 4(a)**)を利用した。これら両法にほとんど差異が認められなかったことから、黒鉛化の初期段階である収縮を伴う寸法変化が、正確に計測できていることが確かめられた。

文 献

- 1) 官民連帯共同研究報告書「炭素および炭素ハイブリッド複合材料の物理特性の評価・向上に関する研究」、大阪工業技術試験所(1992).
- 2) 岩下哲雄, 第39回炭素材料学会年会, 長野, 2012.11.28-30, 3B01.
- 3) 岩下哲雄, 第40回炭素材料学会年会, 京都, 2013.12.3-5, 3B10.
- 4) I. Mochida, K. Fujimoto and T. Oyama, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 25 (P. A. Thrower, ed.) (1994) pp. 111-209, Marcel Dekker, New York.
- 5) W. Frohs and F. Roessner, *TANSO* 2015 [No.267] 77-83 [in Japanese].