人造グラファイト材料の高温物性計測技術開発とそれを用いた解析

Development of high temperature property measurements for artificial graphite materials and their analysis

岩下哲雄^{a),*}

Norio IWASHITA^{a),*}

Many artificial graphite materials are utilized at a high temperature for smelting and refining metals, such as steel and aluminum, and for manufacturing silicon semiconductors. For such applications, it is important to understand the physical properties of these materials at high temperatures. Special instruments for measuring physical properties, such as the mechanical strength, creep, electrical resistance, thermal diffusivity and thermal expansion of artificial graphite materials from ambient to 2600 °C have been developed and are introduced here. Experimental results obtained using these instruments and their analysis are reported.

KEYWORDS : Artificial graphite, High temperature property, Mechanical test, Creep test, Electrical resistance, Thermal conductance, Thermal expansion

1. はじめに

化石資源（石油・石炭）を燃料および高炉用コークスなどの化成品の原料として使用したあとの残渣は、有効に利用され、コークスやピッチが精製されている。それらを主原料素材として、混合（捏合）・成型および炭素化（焼成）し、さらに黒鉛化と呼ばれる電気エネルギーによる3000 °C近くの超高温の熱処理を経て、目的製品である工業用カーボン材料が得られている。人造グラファイト材料は、半導体製造、電炉製鋼、金属アルミニウム・金属マグネシウム精錬など高温・還元雰囲気下かつ導電性を必要とする工業に必要不可欠な材料である。しかしながら、人造グラファイト材料は、それらの目的製品を製造するにあたって発熱体、ろつば、アーク電極および熔融塩電解電極などに用いられ、酸化・消耗していくだけのスポットライトの当たらない材料で、まさに黒衣（くろご）のような存在である。そして、見た目はただの黒物であるが、骨材となるコークスの形状および性状、カーボンブラックなどの添加や炭素繊維による補強、さらに成型方法や最終熱処理工程の違いによって実にバラエティーに富んだ人造グラファイト材料が調製されている。人造グラファイト材料については、室伏の解説¹⁾に2011年の市場規模などが記載されており、電炉製鋼用人造グラファイト電極が全世界で130万トン／年製造され、およそ4億トンの電炉鋼製造に使われている。等方性グラファイト材料

は2011年当時5万トン／年と推定されており、市場規模は現在も拡大の傾向にある。

我が国のカーボン材料の関連製造業は、ニードルコークスやピッチコークス製造などの化石資源の有効活用から炭素化および黒鉛化工程の精密な制御などにおいて世界的にも高い技術を有しており、これらの技術は、炭素繊維およびナノカーボン材料の技術開発分野に波及していると言っても過言ではない。

カーボン業界の川下製造業者であるシリコン製造、電炉製鋼、アルミ精錬の装置は、効率の追求により、大電流による急速な加熱や精密な温度制御が要請されるようになってきた。そこで、人造グラファイト材料は、高温において高い機械的強度や高い耐久性などが要求されるだけでなく、信頼性のある高温物性値の計測データが求められている。モデリングなどの計算機支援工学(computer aided engineering, CAE)だけでなく、ライフサイクルアセスメント(life cycle assessment, LCA)の観点からも、様々な工業用カーボン材料の高温における物理諸特性の計測データを取得し、技術データを蓄積することは、工業用カーボン材料の製造業だけでなく、半導体製造や電炉製鋼の製造業の省エネルギーやコスト削減において非常に重要である。

2. 計測する物性

高温で使用される人造グラファイト材料の耐熱衝撃性などの性能を向上するために、できるだけ高い熱伝導性、高い材料力

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

(平成31年3月5日受理、平成31年4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 茨城県つくば市小野川16-1

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

<http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2019.91>

Fig. 1 Load-displacement curves for tensile test of isotropic graphite block IGS743 at different test temperatures. A: from room temperature (RT) to 2200 °C, B: from RT to 2600 °C. Reprinted from Ref. 3. Copyright 2011 Material Testing Research Association of Japan.

学的強度を示す一方で低い弾性率、小さい熱膨張、そして電気抵抗が低い材料を調製することが望まれてきた。これらの物性の評価は基本的に常温での計測値で行われているが、的確な材料評価のためには、これら物性値の使用環境である高温域までの変化が重要である。

筆者の所属していた産業技術総合研究所の前身のひとつである大阪工業技術試験所（大工試）では、1988年から1992年の間に官民連帯共同研究として「炭素および炭素ハイブリッド複合材料の物理測定の評価・向上に関する研究」²⁾を実施し、常温から3000 °C付近の超高温域までの材料力学的強度、電気抵抗、熱拡散率を計測する試験装置を開発し、種々の炭素材料および炭素繊維複合材料の高温物性について評価を行ってきた。その後、筆者は、この共同研究で得られた試験技術の経験を活かして試験装置や手法を改良し、様々な人造グラファイト材料の高温での材料試験を比較的簡便するための改良、また得られた試験データの解析などを行ってきた。

この論文では、高温での材料力学試験のほか、電気抵抗、熱拡散率および熱膨張の試験手法を紹介するとともに、人造グラファイト材料を含む実際の工業用カーボン材料の解析結果を示す。

3. 材料力学試験

3.1 高温引張試験と超高温クリープ試験^{3),4)}

人造グラファイト材料は、高温域になると材料力学的強度が増強することが知られている。等方性グラファイト材料 (IGS743) の常温から2600 °Cまでのアルゴン雰囲気中における引張試験における荷重-変位曲線を **Fig. 1** に示す³⁾。人造グラファイト材料の材料力学的強度は、常温での試験でも酸素や水分の影響を受けて低下することが知られている⁵⁾。そこで、本研究の場合、常温での引張試験においても、真空脱気の後、ガス置換したアルゴンガス雰囲気で行った。ガラスやセラミックスと同じように脆性材料である人造グラファイトは、常温では弾性変形の限界に到達する前に破断する (**Fig. 1A**)。引張強度は、試験温度が高くなると増加していることが伺える。さらに高温になり2200 °Cを超えると、金属材料のように塑性変形にともなう非線形挙動を示すようになり、破断するまでの変形量

が著しく大きくなる (**Fig. 1B**)。室温での試験と比較すると、試験温度2600 °Cでは、変形量は6倍、引張強度はおよそ2倍程度に相当する。

このように人造グラファイト材料は、高温で強度が増加するので、局部加熱による強度試験を行うと、温度の高い部分ではなく比較的低温の低い部分が破壊するので、正しい高温強度が得られない。そこで、炭素材料の材料試験は、試験片だけでなく試験ジグの部分も試験温度に加熱する必要がある。これは、人造グラファイト材料の高温での材料力学試験の困難さを示唆している。

この引張試験で用いた試験片を試験ジグに装着した電気炉内部の様子を **Fig. 2** に示す。一連の高温物性計測において使用している超高温炉は、(株)倉田技研製で、グラファイト製のヒーターにより加熱し、最高温度がおよそ3000 °Cに到達する。その周囲が等方性カーボンファイバーからなる成形断熱材で覆われている。ダンベル型試験片 (**Fig. 2B**) の中央細部の直径は、6 mm、ゲージ長さが15 mmである。試験片の両端部には、試験ジグに引っ掛けるための鍵型の部位を作っている。この部分を含めて全長が120 mmになる。等方性グラファイト材料で作製した試験ジグのところから試験片全体を加熱している。

人造グラファイト材料が高温になると材料力学的強度が増強するメカニズムは、Mrozowskiが1950年代に提唱した説が一般的である⁶⁾。それは、人造グラファイト材料が3000 °C付近の熱処理プロセスによってグラファイト結晶化と体積収縮が生じて、その後常温まで冷却されるため試料内部には非常に多くのマイクロクラックが存在し、そのマイクロクラックが再加熱の熱膨張によって閉じるために、高温で強度や弾性率が高くなるという説である。

しかしながら、2200 °C以上の試験温度では、引張弾性率に相当する荷重-変位曲線の傾きが小さくなる。そして、塑性変形にともなう非線形挙動が観察される。この2200 °Cを境にして、試験片の破断の様子も変化する。試験温度2000 °C以下の破断面は、比較的平滑であるが、塑性変形を示した2200 °C以上では引張応力を受けている直径6 mmの細部が砕けたような凹凸のある破断面となる³⁾。

この2200 °Cは、グラファイトおよびダイヤモンドのDebye

Fig. 2 A: View of tensile test specimen set into jigs in high temperature electrical furnace and B: Specimen design of high temperature tensile test of carbon materials. Reprinted from Ref. 3. Copyright 2011 Material Testing Research Association of Japan.

Fig. 3 Results of high temperature tensile creep test of isotropic graphite block IGS743. A: Elongation versus test time curves and B: Plots of creep strain versus $t^{0.5}$ under different temperatures. Reprinted from Ref. 3. Copyright 2011 Material Testing Research Association of Japan.

温度に相当する。Debye 温度以上では、炭素-炭素の共有結合の振動数が最大値で飽和した状態になる。金属材料と同様に、弾性変形の限界に到達するとグラファイト結晶内で転移が応力により生じたと考えられている。実際に、非常に結晶性の良い熱分解カーボン試料を用いて、超高温での転移の動きを実際に観察した例もある^{7),8)}。

成澤らは、前述の官民連帯共同研究²⁾において、別の種類の等方性グラファイト材料(IG11)を用いて、2400~2600℃の超高温クリープ試験で塑性変形をしたサンプル細部の超音波の伝達速度を調べたところ、音速が最大で20%も低下することを見いだした^{9),10)}。これは、黒鉛結晶の基底面(basal plane)に転移が多量に発生したことに起因して、それにともなう粒界のすべりがクリープ変形速度を支配していると考察されている。

2400℃以上の試験温度では、非線形挙動を示す荷重での超高温クリープ試験を行った^{3),4),11)}。顕著なクリープ現象が観察される荷重は、常温で破断する荷重値よりずっと高い。そのため目的の温度へ昇温させた後に荷重を試験片に負荷させた。試験ジグおよび試験機へのダメージのリスクを考慮して、引張試

験と同様に0.5 mm/minのスピードでクロスヘッドを移動させて、目的の荷重まで到達した後の伸びの時間依存性を計測した。

クリープ試験の伸び-時間曲線を**Fig. 3A**に示す。目的の負荷(75 MPa)に到達するまで試験機のクロスヘッドを移動させ、荷重到達後は、負荷を一定にするためにクロスヘッドを制御させたときの曲線である。目的の荷重に到達した時点として、歪み量の時間変化を**Fig. 3B**に再プロットした。

クリープ曲線は、一般的に用いられるクリープ歪み ϵ と時間 t の関係式から解析を試みた。

$$\epsilon = At^n + B \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、カーボン材料の場合、時間の乗数 n は、グラファイト結晶の配向と応力を負荷する方向に依存して0.3~0.7の幅で変動するとされている⁷⁾。今回用いたカーボン材料は、等方性であるので、 $n=0.5$ と仮定して、**Fig. 3B**の時間軸は、 $t^{0.5}$ でプロットした。

試験温度が高くなるについてクリープ変形速度が早くなることがわかる。また、2600℃のような超高温になると、クリー

Fig. 4 Photos of A: View of test machine equipment of bending test at high temperatures, B: Bending jig set in the furnace and C: View of bending test jig. Reprinted from Ref. 12. Copyright 2008 Material Testing Research Association of Japan.

ブ速度は負荷される応力にも敏感になってくる。二次クリープに相当する $\epsilon-t^{0.5}$ プロットには、ほぼ直線関係が成立しており、この直線近似からクリープ係数 A を求めて図中に記述した。

これまでに多種類の等方性グラファイト材料の高温引張試験および超高温クリープ試験を行って、カーボン材料の種類によって、高温引張強度や超高温クリープ変形係数が異なることがわかっている^{4),11)}。現在、超高温クリープ変形速度に影響する因子を探っている。

3.2 高温曲げ試験¹²⁾⁻¹⁵⁾

先に紹介した高温引張試験では複雑な形状の試験片を加工するなどの費用と手間が必要である。実際に試験片の加工費には1本数十万円を費やす。そこで、高温での材料力学強度を評価するには試験片の加工が比較的容易な短冊状試験片を用いている。高温で試験片が「たわむ」現象を観察するために四点曲げ試験を実施している。材料試験機の外観と電気炉内にセットした様子を**Fig. 4**に示す^{12),15)}。四点曲げ試験に用いたジグの写真を**Fig. 4B**に示している。この台座となるジグも支点および負荷圧子の丸棒も等方性グラファイト材料で作製されている。試験片の形状は $2.5 \times 5 \times 65$ mmをベースとした。四点曲げ試験は、支点間距離：51 mm、圧子間距離：17 mmとし、支点および圧子の直径は6 mmである。

高温試験は、破片飛散防止用にカバーをつけて、**Fig. 4C**に示すように電気炉内にセットして行った。試験のクロスヘッドスピードは、0.5、0.2および0.1 mm/minの3段階とした。測定の際には、真空中1000℃まで昇温させ、30分間保持したのちア

Fig. 5 Load-displacement curves of isotropic graphite block ISO88 during the bending test at different temperatures. Reprinted from Ref. 12. Copyright 2008 Material Testing Research Association of Japan.

ルゴンガスを導入し、目的の温度（室温から2600℃）へ昇温させて15分間保持後に負荷を開始した。変位として、クロスヘッドの移動量を測定した。

等方性グラファイト材料ISO88の様々な試験温度での曲げ試験の荷重-変位曲線を**Fig. 5**に、曲げ強度と弾性率の試験温度依存性プロットを**Fig. 6**に示す¹²⁾。ISO88の室温における曲げ強度は、約93 MPa、曲げ弾性率は、約13 GPaであった。ISO88の曲げ強度は、1000℃から2000℃の試験温度範囲で試験温度の上昇とともに増し、2000℃ではおよそ1.5倍となる。そして、試験温度が2400℃以上になると試料は脆性的に破断しな

Fig. 6 A: Dependences of flexural strength and B: modulus of isotropic graphite block ISO88 on test temperature. Reprinted from Ref. 12. Copyright 2008 Material Testing Research Association of Japan.

Fig. 7 A: Plots of flexural strength and B: modulus versus test temperature of glassy carbons with different surface roughness. A: Solid marks: broken and Open marks: no break points. Reprinted from Ref. 14. Copyright 2011 Material Testing Research Association of Japan.

くなった。試験温度2400℃以上の強度は、ジグ形状のたわみ量の限界（およそ4mm）に到達したときの荷重から算出された値であり、曲げ強度とは言えないが、その試験温度において試料に負荷できる応力値である。

他方、曲げ弾性率は、強度と同様に1000℃から2200℃の試験温度範囲では室温の値より僅かに大きな値を示す。弾性率が極大を示す試験温度は1500℃付近である。2000℃以上の超高温下では試験温度の上昇とともに弾性率が低下して、2200℃以上になると室温の試験より変形しやすくなっている。その結果、2400℃以上の曲げ試験では、グラファイト材料は曲げ応力で破断しなくなり、塑性変形して、湾曲した試験片が得られる¹²⁾。

人造グラファイト材料の範疇ではないが、黒鉛化しにくいハードカーボンの代表としてガラス状炭素GC10の高温曲げ試験の結果をFig. 7に示す¹⁴⁾。曲げ強度の温度依存性をFig. 7Aに、曲げ弾性率の温度依存性をFig. 7Bにそれぞれ示す。このガラス状炭素を用いた高温曲げ試験では、試験片の表面の粗さが高温曲げ強度に与える影響を調べた。サンプルコードGC-Mは、ダイヤモンドスラリーを用いたバフ研磨により鏡面加工したもの、サンプルコードGC-Nは、#800の紙やすりで研磨加工したもの、そして、サンプルコードGC-Rは、#80の紙やすりで特別に表面加工したものである。

ガラス状炭素は黒鉛化しにくいことから、Mrozowski⁵⁾がメカニズムを提唱した人造グラファイト材料の強度および弾性率

が高温で高くなる現象がガラス状炭素でも生じるのか調べた。

常温での曲げ強度は、鏡面研磨された試験片GC-Mが高く、表面仕上げが粗くなると比較的低い応力で破断する。これは、脆性材料の典型的な挙動である。ガラス炭素の曲げ試験の試験温度が高温にシフトすると、試験片表面を鏡面研磨したGC-Mは、試験温度の上昇とともに曲げ強度が高くなる傾向があり、試験片表面に粗さがあるGC-NとGC-Rでは、曲げ強度は試験温度に依存しない結果が得られた。他方、高温における曲げ弾性率は、表面粗さに対しても試験温度に対しても影響がない結果が得られた。

この試験で用いたガラス状炭素は、熱処理温度が2000℃以下であり、また、ガラス状炭素自身が難黒鉛化性なので、熱処理によってマイクロクラックが材料内部に生じていないと想定される。したがって、Mrozowskiがメカニズムを提唱した人造グラファイト材料の強度および弾性率が高温で高くなる現象は、ガラス状炭素では生じないという結論に達した。ただし、試験片表面を鏡面研磨したGC-Mの場合に、ガラス状炭素の曲げ強度が試験温度の上昇とともに高くなることについては、常温での試験において強度低下の要因があったと考えているが、さらに検討が必要である。

曲げ弾性率の試験温度依存性は、カーボン材料のかさ密度や微細組織(nano-texture)および結晶性に影響される^{14),16)}。曲げ弾性率の温度依存性の特徴は、常温で弾性率の絶対値が高い試料ほど、弾性率が低下に転じる温度が低くなることであ

る。具体的には、常温での曲げ弾性率が13 GPaのISO880では1500 °C以上から、曲げ弾性率が30 GPaのガラス状炭素においては1000 °C付近から曲げ弾性率が低下する。むしろ、常温での曲げ弾性率が8 GPa程度の汎用の等方性グラファイト材料では、1500 °Cにおいて曲げ弾性率が約1.5倍の13 GPa程度になり、2000 °C以上で低下する。Mrozowskiがメカニズムを提唱した説に立ち返ると、黒鉛化プロセスにおいてマイクロクラックの発生が多い試料は、高温になると熱膨張によってマイクロクラックが再び閉じることにより弾性率が高くなる“伸びしろ”が十分にあるとも言える。人造グラファイト材料の高温での曲げ弾性率の変化は、試料のかさ密度の値にも配慮する必要がある。

このほかにも筆者は、超高温の材料試験でしか観察されない興味深い現象を報告してきた。C/Cコンポジットの場合、2400 °Cの高温で曲げ試験を行ったとき、炭素繊維が切断することなく屈曲し、金属を局部的に曲げたときに生じる座屈が圧子の直下で観察され、側面には出っ張りが生じる様子が観察されている^{13),15)}。

4. 電気抵抗と熱伝導性

人造グラファイト材料の応用では、通電加熱して使用することから、高温における人造グラファイト材料の電気的性質および熱的性質は非常に重要な因子である。

古くは1959年、水島¹⁷⁾が4種類の人造黒鉛電極を電気炉中700 °Cまで電位差法にて、それ以上の温度では、真空中、直接通電加熱し、タングステンの針にて電圧を測定し、常温から2500 °Cまでの電気抵抗率を計測し、電気抵抗率の温度依存性には極小値が存在することを報告している。大工試でも前述の官民連帯共同研究²⁾において、高温での電気抵抗および熱拡散率を計測する試験機を開発した。近年は、岡田ら¹⁸⁾⁻²⁰⁾が直接通電加熱による黒鉛ヒーターの高温電気抵抗率の測定結果を報告している。

カーボン材料の高温での電気抵抗と熱伝導性の両方の温度依存性の報告例は少なく、1970年代まで遡る。Lutcovら²¹⁾は、異なった嵩密度のグラファイトの50~2500 Kの電気抵抗、熱伝導率、比熱容量を報告している。Bapatら^{22),23)}は、人造グラファイト(POCO graphite)の3500 Kまでの熱伝導率および電気抵抗率を測定したことを報告している。ただし、これらの試験結果をどのような装置を用いて計測されたかについては記述がない。電気的および熱的両方の物性の温度依存性を計測し、その結果を解析する報告例は、少ないのが現状である。

4.1 電気抵抗^{12),24),25)}

かつては大工試での官民連帯共同研究で製作した高温電気抵抗計測試験機²⁶⁾が存在したが、1992年以降はトラブルが頻発し廃棄となった。そこで、筆者が二号機を装置の設計から計測プログラムまで手作りした。非常に愛着のある試験装置である。

高温での電気抵抗計測装置の内部をFig. 8に示す¹²⁾。試験片形状は、10×10×120 mmの角棒を用いた。試験片をグラファ

Fig. 8 Photo of sample holding jig in the furnace of test instrument for measurement of electrical resistance at high temperatures. This photo is taken the jig removed the front plate. Reprinted with permission from Ref. 24. Copyright 2013 Elsevier.

イト製のジグにねじで固定して、その周りをグラファイト製のヒーターで昇温（または降温）しながら、四端子定電流法による電圧計測によって抵抗を求めた。電圧測定用端子は、正面向かって左右のスペースを利用して計測用グラファイト板を上から降ろして接続させている。電圧端子間距離は、51 mmとし、電流端子と同様にねじで固定した。箱型電気炉の上部のフランジ接続した管状部に抵抗計測用のジグが装着され、ここから電気信号の出し入れが行われている。計測用ジグは、アルミナセラミック板とボロンナイトライドなどを使用してそれぞれの端子の絶縁を保っている。

計測は、電圧・電流発生器とデジタルマルチメーターをパソコン制御し60秒間隔で行った。入力電流は±100 mAとし、計測するときだけ電流を流し、正負電圧の電位差から抵抗を算出した。キャリブレーション用に標準抵抗器を準備し、計測前に毎回確認した。

電気炉内は、真空ポンプを用いてアルゴンガスまたは窒素ガスに置換される。昇温・降温速度は、20 °C/minとし、2500~2600 °Cの温度で5~10分間保持した。電気炉温度の制御は、光温度計を用いて行った。電気炉内の温度計測は、1000 °C以上の高温ではヒーターの温度を光温度計で計測し、1200 °C以下の温度は、熱電対を用いてモニターした。

アルゴンガス雰囲気中で2000 °Cを超えた高温抵抗を計測したときに、灰分など不純物が存在すると異常な抵抗の低下が観察されることが岡田らによって報告されている^{19),20)}。このアルゴンガス雰囲気における高温抵抗の低下は、先の共同研究において製作した高温電気抵抗計測装置一号機においても観察されている²⁶⁾。筆者が開発したこの二号機においてもこの現象が生じるかを確認した。この装置で計測した等方性グラファイト材料ET-10の電気抵抗の温度依存性をFig. 9に示す。窒素ガスとア

Fig. 9 Temperature dependences of electrical resistivity of isotropic graphite ET-10 on furnace temperature.

Fig. 10 Temperature dependences of resistivity of glass-like carbon, isotropic graphite block IGS743 and artificial graphite electrode (POLE). Reprinted from Ref. 12. Copyright 2008 Material Testing Research Association of Japan.

ルゴンガス雰囲気ではほとんど差異が観察されないが、2300 °C 以上においてアルゴンガス雰囲気の高温抵抗が僅かに低くなっている。現在、試験装置内の不純物をできる限り排除して、アルゴンガス雰囲気での異常な高温抵抗の低下ができるだけ出現しない環境を整えている。この論文で紹介する試験結果は、すべてアルゴンガス雰囲気中での計測結果である。今は、必要に応じて、窒素ガスおよびアルゴンガス両方の雰囲気中での高温抵抗を計測し、結果を比較して確認するようにしている。

この計測装置から得られた各種のカーボン材料（ガラス状炭素、等方性グラファイト材料IGS743および人造グラファイト電極(POLE)）の抵抗率の温度依存性を Fig. 10 に示す。カーボン材料の電気抵抗は、常温からある温度まで小さくなるが、等方性グラファイト材料およびPOLEの場合、その挙動はその温度で反転して、温度上昇とともに抵抗値が大きくなる。この現象は、常温から数百°Cの温度範囲の計測結果から1000 °C 以上の高温抵抗値を推定することが困難であることを意味する。このような複雑な電気抵抗の温度依存性は、人造グラファイト材料の特有の挙動である。

ガラス状炭素は、難黒鉛化性炭素の典型であり、常温では抵抗率が高く、温度上昇とともに抵抗が低下する半導体的性質

Fig. 11 An example of temperature dependence curve of electrical resistance of artificial graphite product and some specialty parameters estimated from the curves. Reprinted with permission from Ref. 24. Copyright 2013 Elsevier.

を示す。ガラス状炭素は、グラファイト結晶が発達していないので、電導キャリアが少なく、キャリアの易動度も小さい。ガラス状炭素の高温電気抵抗は、熱励起による電導キャリアの増加が主として起きるために低下する傾向を示している。これらカーボン材料の電気抵抗の温度依存性の挙動を眺めると、3000 °C 近くの超高温になるとカーボン材料の電気抵抗は結晶性などに影響されなくなるのではないかと予想される。

高温電気抵抗の計測試験結果の分析は、カーボンメーカーから提供された複数のサンプルで実行し、得られた電気抵抗の温度依存性をX線粉末回折(XRD)による結晶構造パラメータを用いて解析することに主眼をおいてきた。

SECカーボン社との共同研究²⁴⁾では、押出し成形によって調製された12種類の人造グラファイトブロックの常温から1200 °C までの電気抵抗の温度依存性を計測して、JIS R7651法(通称：XRD学振法)²⁷⁾⁻²⁹⁾によって得られる結晶構造パラメータおよび黒鉛化度 P_1 ³⁰⁾⁻³³⁾を用いて解析した。解析するにあたり、電気抵抗の温度依存性曲線を Fig. 11 のように五つの因子によって定義づけした。

- ① 常温における抵抗率の値 R_{RT}
- ② 100 ~ 300 °C における熱励起による抵抗の低下の温度依存性をアレニウスプロットして求めた「活性化エネルギー」 E_H
- ③ 抵抗率が極小値を示す温度 T_{min}
- ④ 極小抵抗率を常温の抵抗率で除した「極小相対値」 R_{min}/R_{RT}
- ⑤ 極小値を超えた温度域での抵抗上昇における傾き（文献24の場合は1000 °C における傾き） $(\Delta R/\Delta T)_{1000^\circ C}$

12種類の人造グラファイトブロックは、黒鉛化度 P_1 が0.50から0.65、炭素六角網面層の平均面間隔 d_{002} が0.336 ~ 0.338 nm の範疇のものであった。これらの五つの因子と結晶構造パラメータの間には、以下の関係が成立した。

- (1) 常温での抵抗率は、三次元積層秩序を表す黒鉛化度 P_1 と非常に良い相関関係が存在した。他方、平均面間隔 d_{002} 値はフィラーコークスの黒鉛化性が良い部分だけを反映するために、抵抗率との相関関係から大きく外れる

試料もあった。

- (2) 「極小相対値」 $R_{\min}/R_{RT}$ および100~300℃における抵抗の低下の「活性化エネルギー」 E_H の値は、平均面間隔 d_{002} の値と良い相関が得られた。具体的には d_{002} 値が0.3354 nmから大きい値になるにつれて、抵抗の低下する割合 $R_{\min}/R_{RT}$ は小さくなり、活性化エネルギーは大きくなる。常温から500℃程度までの温度上昇による抵抗の低下は、積層の乱れによって常温では導電に寄与していなかった π 電子（または正孔）が熱励起によって導電キャリアとして寄与するようになり、導電キャリア数が増加した結果と考えられる。
- (3) 極小値を示す温度 $T_{\min}$ および抵抗上昇の傾き $(\Delta R/\Delta T)_{1000^\circ\text{C}}$ は、黒鉛化度 P_1 または炭素六角網面の結晶子サイズ(La)と相関があった。具体的には、 $T_{\min}$ は、三次元積層秩序が増し、炭素六角網面が大きいほど低温側にシフトし、抵抗上昇の傾き $(\Delta R/\Delta T)_{1000^\circ\text{C}}$ は P_1 および La の増加とともに高くなる。これら人造グラファイトブロックにおいて1000℃で抵抗が温度上昇とともに増加する現象は、電導キャリアの熱振動による散乱に起因していると考えられる。

この(2)と(3)のメカニズムが異なる温度領域で生じ、そして相殺されるために、人造グラファイト材料の高温抵抗の温度依存性は、ある任意の温度で極小値を示す。(2)の常温から800℃以下の温度までの熱励起による抵抗の低下は、グラファイト結晶構造の乱れとともに強調され、他方、(3)の高温域における抵抗増加は、結晶子サイズが大きく、黒鉛化度 P_1 が高い試料ほど、高温での熱振動による散乱の影響を受けやすい。以上の結果および考察から、人造グラファイト材料の高温抵抗の温度依存性は、原料フィラーコークスの特性（粒の大きさ、黒鉛化性、配向性など）に影響することが理解される。

新日本テクノカーボン社との共同研究²⁵⁾では、冷間等方プレス(CIP)成形によって調製された5種類の等方性グラファイト材料(A~E)の高温電気抵抗および熱伝導性の温度依存性を計測し、等方性グラファイト材料の調製条件が結晶性、さらには高温での電気抵抗および熱伝導性の温度依存性に結晶性が与える影響を調べた。Table 1に5種類の等方性グラファイト材料の平均面間隔(d_{002})、結晶子サイズ(Lc と La)、および黒鉛化度 P_1 を要約した。サンプルA~Eの高温電気抵抗率の温度依存性をFig. 12示す。

常温での電気抵抗率は、サンプルC>D>E, B, Aの順番であった。ただし、2種類のフィラーコークスを混合して調製されたサンプルEは黒鉛化度の結果からすると、サンプルAおよびBよりも低い常温電気抵抗率を示すことが期待されたが、サンプルEの常温での抵抗率は、サンプルA, Bとはほぼ同程度であった。しかしながら、これら五つのサンプルの常温での電気抵抗率の値は、平均面間隔 d_{002} の値より黒鉛化度 P_1 に相関がある。抵抗の極小相対値とその温度、ならびに高温域での電気抵抗が温度上昇とともに増加していく際の傾きには、サンプルの

Table 1 Specification and XRD structural parameters of isotropic graphite samples prepared via cold isostatic pressing (CIP). Reprinted from Ref. 25.

Code	A	B	C	D	E
Coke	Fine	Fine	Ultra fine	Fine	Mixture
Additive	×	×	×	○	×
d_{002} [nm]	0.3368	0.3369	0.3376	0.3362	0.3360
Lc [nm]	45	38	27	62	73
La [nm]	54	51	31	54	60
P_1	0.50	0.50	0.35	0.45	0.54

Fig. 12 Temperature dependences of resistivity of the 5 isotropic graphite samples prepared via cold isostatic pressing (CIP). Reprinted from Ref. 25.

違いが明確に表れている。例えば、 d_{002} 値が比較的大きいサンプルCは、極小相対値($R_{\min}/R_{RT}$)が最も小さく、黒鉛化度 P_1 が高いサンプルEの高温域における抵抗の温度依存性の傾きは大きい。これらの結果は、押出し材で調査した高温抵抗の温度依存性の結果²⁴⁾と一致する。

これら5種類の等方性グラファイト材料の熱伝導性に関する試験結果および考察は、次項で紹介する。

4.2 熱拡散率^{25),34)}

熱伝導性の計測として、本研究ではJIS R1611: 2010「ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の測定方法」³⁵⁾に準拠した装置を使用した。アドバンス理工株式会社製のレーザーフラッシュ法熱定数測定装置：TC1200RH（常温と500℃）、TC7000-UVH（高温用：1000~2600℃）の2種類を用いた。後者は、前述した大工試での共同研究²⁾において調達された試験装置である。

高温用の測定装置の電気炉内部の様子をFig. 13に示す。サンプルは直径10 mm、厚さ2 mmの円盤である。熱伝導熱源は、発振波長694.3 nmのルビーレーザーを用い、発振時間は0.5 ms以下とした。目的の温度まで加熱した後レーザーを照射し、照射後の底面の温度変化を光温度計で計測した。電気炉内の雰囲気は、常温は大気中、500℃は窒素中、1000℃以上はアルゴンガス中である。

本来ならば、熱拡散率のほかに比熱容量を各試験温度で測定し、サンプルのかさ密度とそれらの積から熱伝導率を求めたい

ところであるが、炭素材料の場合、比熱容量が計測温度の関数であることが知られている。さらに、超高温における比熱容量の測定は非常に難しい。そこで、筆者の一連の研究では高温の熱伝導現象として熱拡散率のみを計測し、計測が可能な常温から500℃までは比熱容量を測定している。

ちなみに、比熱容量測定の標準物質として等方性グラファイト材料(IG110)が用いられ、筆者の所属する産業技術総合研究所計量標準総合センターにおいて標準供給をしている。示差走査熱量装置(DSC)を用いた計測で常温から1000 Kまでの比熱容量の温度依存性(式(2))を公表している³⁶⁾。また、1000 K以上の高温での比熱容量の値は、グラファイト材料の物性が要約されている非常に有名な著作本B.T. Kelly著のPhysics of graphite³⁷⁾にある式(3)が1000 Kから2500 Kの温度範囲であれば妥当な数値を与える。

$$C_p = -0.39119 + 4.6281 \times 10^{-3} T - 3.1676 \times 10^{-6} T^2 + 7.1481 \times 10^{-10} T^3 \quad [\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}] \quad (2)$$

(T: 200~1000 K)

$$C_p = 23.48 + 12.45 \times 10^{-4} T - 308.67 \times 10^4 T^{-2} + 517 \times 10^{10} T^{-2} \exp(-3600/T) \quad [\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}] \quad (3)$$

(T: 1000~2500 K)

Fig. 13 Photo of sample holding jig in the furnace of test instrument for measurement of thermal diffusivity under a high temperature. This photo is taken the mold cover removed from the top of specimen.

前項からの続きにもどると、等方性グラファイト材料(A~E)の熱拡散率の温度依存性をFig. 14に示す。常温での熱拡散率の値は、サンプルE>A, B≫D>Cの順番となっている。これは、黒鉛化度 P_1 と非常に良い相関がある。常温から高温になると等方性グラファイトブロックの熱拡散率は、急減に低下し、試験温度500℃で熱拡散率は常温の半分以下となる。1000℃以上の高温での熱拡散率は、常温での測定値の1/3から1/5程度しかない。そこで、1000℃以上をFig. 14Bに拡大した。

温度上昇による熱拡散率の低下が最も著しいのは、黒鉛化度が高いサンプルEであり、温度上昇による熱拡散率の変化が最も小さいのがサンプルCである。この結果は、高温抵抗の温度依存性において、極小値を超えた高温域における高温抵抗の温度上昇にともなう増加の傾きの大きさの順番と合致している。これらの結果は、高温域における電気抵抗および熱伝導現象の両方の温度変化が格子振動によって影響されているという考えを支持する。

他方、人造グラファイト材料の電気抵抗が室温から600℃付近まで温度上昇とともに低下する現象と、熱拡散率の温度依存性は合致しない。これは、電気抵抗が電導キャリアである π 電子または正孔の「ふるまい」であるが、熱伝導は、C-Cの σ 結合の格子振動、すなわち音子(フォノン)の「ふるまい」であり、現象を伝導するキャリアがそれぞれ異なるためである。

原子炉用カーボン材料、炭素繊維および黒鉛化フィルムにおいて、常温での熱伝導性と電気抵抗率の間には良い相関性があることが多くの研究者によって報告されている³⁸⁾。しかしながら、人造グラファイト材料の熱伝導性と電気抵抗の常温以上の温度依存性は、まったく異なることに留意していただきたい。熱伝導性は、その温度依存性も含めて試料内の温度変化を計測して評価するべきである。

ただし、熱伝導性の計測試験は、非常に難しい。レーザーフラッシュ法による熱伝導性の測定方法は、非常に小さい試験片を用いて熱伝導の方向の熱損失を少なくする工夫がなされている。しかしながら、あまりにも試験片が小さ過ぎて、特に、電炉用人造グラファイト電極の熱伝導性の評価には、適さない。そこで、筆者らは、次章で紹介する熱膨張率を計測するときを使用する試験片形状で試料内の温度変化を計測する手法を試み

Fig. 14 Temperature dependences of thermal diffusivity of the 5 isotropic graphite samples prepared via cold isostatic pressing (CIP). A: from room temperature (RT) to 2600 °C, B: enlarged from 1000 to 2600 °C. Reprinted from Ref. 25.

ている³⁴⁾。

5. 熱膨張の計測³⁹⁾⁻⁴³⁾

高温での耐火物などの熱膨張を試験する方法は、JIS R2207:2007「耐火物の熱膨張の試験方法」⁴⁴⁾で規格化されている。この規格には、レーザー光走査型寸法測定器を用いた非接触法(第1部)と熱機械分析装置(Thermal Mechanical Analysis, TMA)に代表される棒状試験片を用いる接触法(第3部)が記載されている。レーザー光走査型寸法測定器(laser micro-gage, LMG)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℃程度までの温度が上限であった。

筆者は、発熱体から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た超高温用の熱膨張計測装置を開発した。比較的新しい成果であり、本誌で詳しく紹介している³⁹⁾。この装置は、接触法と非接触法が同時に計測できる設計としたところに特徴がある。この装置の試験片は、直径20 mm×長さ100 mmの丸棒とした。これは、JIS R7222-2017「黒鉛素材の物理特性測定方法」⁴⁵⁾のサンプリングに準拠したサイズである。

LMGのレーザービーム幅は150 mmであり、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電気炉の外側から試験片を保持するジグに穴を準備した。そして、電気炉の温度を常温から2400℃までの試験片の寸法変化を連続的に計測した、ちなみに、昇温および降温速度は、10℃/分とした。

この試験装置の参照物質としている等方性グラファイト材料IGS743の線熱膨張率および熱膨張係数の温度依存性曲線をFig. 15に示す。線熱膨張率の計測は、同じ試験片で2~3回行って、温度依存性を多項式近似して平均曲線を得た。このように熱膨張率を多項式で平均化する手法は、ASTM E228法⁴⁶⁾に準拠して等方性グラファイト材料G348の線熱膨張率の温度依存性を計測しているSwankら⁴⁷⁾も採用している。彼らは二次関数を採用しているが、筆者は、三次関数を用いた。

カーボン材料の熱膨張挙動は、グラファイト結晶の配向によって異方性を示すことが知られている。Morgan⁴⁸⁾やKelly³⁷⁾のレビューでは、グラファイト結晶の基底面内(*a*軸)方向と積層(*c*軸)方向の極低温から3000℃までの熱膨張挙動が紹介されている。特に、基底面内の熱膨張は、極低温から500℃付近まで負の熱膨張挙動を示す特徴がある。

Fig. 16には、等方性グラファイト材料および電炉用人造グラファイト電極を機械的に接続するために使用するニップル材の押出成形方向と平行(Parallel)と垂直方向(Vertical)にサンプリングした試験片の熱膨張係数の温度依存性を示す^{40),41)}。このニップル材は、高配向性のニードルコークスを主原料にして押出成形によって調製された素材であるために、Parallel方向の試験片の場合、炭素六角網面の配向が熱膨張の計測方向と合致しているために、常温から500℃付近までは負の熱膨張係数(CTE)

Fig. 15 Measurement and analysis data of thermal expansion of isotropic graphite IGS743. Circle plots: linear thermal expansion measured by the developed device, Solid curve: averaged by polynomial approximation with a cubic function, and square plots: coefficient of thermal expansion estimated from the averaged curve.

Fig. 16 Temperature dependences of coefficient of thermal expansion of three specimens of artificial graphite products.

が観察されている。すなわち、この温度帯ではわずかな熱収縮が生じている。他方、押出方向に対して垂直にサンプリングしたVerticalは、常温から高温まで単調な熱膨張係数の増加曲線となっている。すなわち、人造グラファイト電極の押出方向と径方向において熱膨張挙動が異なる結果が開発した試験装置から得られた。

市販されている熱膨張計測装置の試験片サイズは、 $\phi 6\text{mm} \times L20\text{mm}$ 程度であり、電炉用人造グラファイト電極の原料であるニードルコークスの組織状態を反映した熱膨張挙動を計測するには非常に小さ過ぎる。これが、比較的大きな試験片でしかも2000℃を超えた高温域まで熱膨張を計測できる装置を筆者が開発したモチベーションであった。

等方性グラファイト材料の熱膨張係数の温度依存性は、500℃を境に、それ以下とそれ以上の温度では挙動が異なる。これは、500℃以下の熱膨張にはグラファイト結晶の基底面内方向の負の熱膨張の挙動が含まれるためだと推察している。

異方性が著しく強い炭素材料の典型として炭素繊維があげられる。山田、渡辺および筆者は、直接通電加熱法による炭素纖

Fig. 17 Temperature dependences of coefficient of thermal expansion of two carbon fibers with different directions, longitudinal and diameter.

維の熱膨張挙動を計測する装置を試作して、様々な炭素繊維の軸方向と径方向の熱膨張を計測した^{42),43)}。その結果の一例をFig. 17に示す。

炭素六角網面が強く配向した繊維軸方向では、常温付近から負の熱膨張挙動が観察される。特に、高弾性率タイプのピッチ系炭素繊維は、PAN系より顕著な負の熱膨張が観察されている。他方、径方向の熱膨張係数は、常温から正の熱膨張で、繊維軸方向より絶対値で1桁以上大きい値であった。先に紹介したように、ニードルコークスから調製されたニップル電極の熱膨張の異方性と同様な結果が示されている。

材料力学特性、電気抵抗、熱伝導だけでなく、熱膨張挙動にも炭素材料の配向、結晶性などが強く影響することがこれらの試験結果から示された。

6. まとめ

炭素材料の種々の物性の温度依存性は、常温から数百°Cの温度域の計測結果を延長してさらなる高温域の挙動を推察することが難しいことをこの報告によって理解していただいたと思う。人造グラファイト材料の高温物性を把握するには、応用展開する温度域での値を計測することが最も近道である。そのため、筆者は2000°Cを超えた高温での物性計測に強くこだわった。また、工業用に用いられる人造グラファイト材料の比較的大きな組織を反映するだけの試験片サイズにも十分考慮するようにした。

超高温での計測が可能になったことから、炭素化焼成した試料の高温熱処理、すなわち黒鉛化プロセス中の物性変化も計測できることに気づかれた読者も多くいると思われる。実際に、筆者は炭素化焼成品の高温熱処理時の物性変化をその場計測しており、一部報告もしている^{39),49),50)}。特に、熱膨張挙動については、工業的な黒鉛化プロセスにおいて生じる異常な熱膨張によるグラファイト製品に亀裂が生じるパフing (puffing) という現象^{51),52)}の解析につながる可能性がある。これらの成果については、引き続き計測と解析を行い、いずれ報告したい。

人造グラファイト材料の高温物性の温度依存性に及ぼす調製条件や結晶構造パラメータの影響を調べるためには、カーボンメーカーからのサンプルやアイデアの提供なしには成し遂げられなかった。この場を借りて感謝の意を述べたいと思う。

ここで紹介した超高温域の物性計測技術の開発とその試験データの解析結果が工業プロセスの最適化など人造グラファイト材料に関連した産業への技術革新に役立てば幸甚である。

文 献

- 1) N. Murofushi, *TANSO* **2011** [No. 248] 105-111 [in Japanese].
- 2) 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).
- 3) N. Iwashita, *Zairyo Shiken Gizyutsu (Journal of Material Testing Research Association of Japan)* **55** (2011) 76-80 [in Japanese].
- 4) N. Iwashita, Carbon2011, Shanghai, China, 2011.7.25-29, No. 154.
- 5) T. Maruyama, M. Eto and T. Oku, *Carbon* **25** (1987) 723-726.
- 6) S. Mrozowski, *Proceedings of First and Second Conference of Carbon* (1956) p. 195, The Waverly Press, New York
- 7) W. V. Kotlensky, *Carbon* **4** (1966) 209-214.
- 8) G. M. Jenkins, *Carbon* **7** (1969) 9-14.
- 9) M. Narisawa, M. Adachi and I. Souma, *Carbon* **30** (1992) 815-817.
- 10) M. Narisawa, M. Adachi and I. Souma, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 708-713.
- 11) 岩下哲雄, 薄葉秀彦, 第43回炭素材料学会年会要旨集, 千葉, 2016.12.7-9, 3C14.
- 12) N. Iwashita, *Zairyo Shiken Gizyutsu (Journal of Material Testing Research Association of Japan)* **53** (2008) 241-246 [in Japanese].
- 13) N. Iwashita, Progress of composites 2008 in Asia and Australasia (Proceedings of ACCM-6), (2008) pp. 439-442.
- 14) N. Iwashita, *Zairyo Shiken Gizyutsu (Journal of Material Testing Research Association of Japan)* **55** (2011) 173-178 [in Japanese].
- 15) N. Iwashita, H. Yamauchi and S. Suzuki, *Zairyo (Journal of The Society of Materials Science, Japan)* **61** (2012) 462-467 [in Japanese].
- 16) 岩下哲雄, 森川文人, 薄葉秀彦, 第36回炭素材料学会年会, 仙台, 2009.12.1-3, 1C08.
- 17) S. Mizushima, *TANSO* **1959** [No. 3] 95-98 [in Japanese].
- 18) O. Yoshimoto, M. Okada and N. Ohta, *TANSO* **2015** [No. 268] 166-170 [in Japanese].
- 19) M. Okada, O. Yoshimoto, M. Tatsumi and N. Ohta, *TANSO* **2016** [No. 271] 2-9 [in Japanese].
- 20) M. Okada, N. Ohta, O. Yoshimoto, M. Tatsumi and M. Inagaki, *Carbon* **116** (2017) 737-743.
- 21) A. I. Lutcvov, V. I. Volga and B. K. Dymov, *Carbon* **8** (1970) 753-760.
- 22) S. G. Bapat and H. Nickel, *Carbon* **11** (1973) 323-327.
- 23) S. G. Bapat, *Carbon* **11** (1973) 511-514.
- 24) N. Iwashita, H. Imagawa and W. Nishiumi, *Carbon* **61** (2013) 602-608.
- 25) 森川文人, 薄葉秀彦, 岩下哲雄, 日本学術振興会第117委員会設立70周年記念誌「炭素材料の新展開」(川口雅之編) (2018) pp.

- 157-160.
- 26) M. Adachi, H. Shioyama, M. Narisawa, S. Ikeda, K. Tatsumi, I. Souma, H. Isozaki, K. Egawa, H. Kyutoku and T. Tanamura, *TANSO* **1991** [No. 146] 33-36 [in Japanese].
- 27) JIS R7651:2007 「炭素材料の格子定数および結晶子の大きさ測定方法」
- 28) The 117 committee of the Japan Society for the Promotion of Sciences, *TANSO* **2006** [No. 221] 52-60. [in Japanese].
- 29) N. Iwashita, C. R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi and M. Inagaki, *Carbon* **42** (2004) 701-714.
- 30) B. E. Warren, *Phys. Rev.* **59** (1941) 693-698.
- 31) C. R. Houska and B. E. Warren, *J. Appl. Phys.* **25** (1954) 1503-1509.
- 32) T. Noda, M. Iwatsuki and M. Inagaki, *TANSO* **1966** [No. 47] 14-23 [in Japanese].
- 33) N. Iwashita, Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization, Chapter 2: X-ray Diffraction, (M. Inagaki and F. Kang, eds.) (2016) Elsevier and/or (2017) Tsinghua University Press pp. 7-25.
- 34) 岩下哲雄, 天橋弘明, 西海 亘, 山中健司, 矢野 賢, 日本学術振興会第117委員会第328回研究会, 2018.11.16, 117-328-B-1.
- 35) JIS R1611: 2010 「ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の測定方法」
- 36) 阿部陽香, 平成28年度固体熱物性クラブ全体会合資料, 秋葉原 2017.2.3.
- 37) B. T. Kelly, Physics of Graphite (1981), Applied Science, London.
- 38) J. G. Lavin, D. R. Boyington, J. Lahijani, B. Nysten and J.-P. Issi, *Carbon* **31** (1993) 1001-1002.
- 39) N. Iwashita, *TANSO* **2015** [No. 268] 135-137 [in Japanese].
- 40) 岩下哲雄, 第44回炭素材料学会年会, 桐生, 2017.12.6-8, 1C04.
- 41) N. Iwashita, Carbon2018, Madrid, Spain, 2018.7.1-6.
- 42) N. Iwashita, H. Watanabe, O. Yamada, Carbon2016, State College, USA, 2016.7.10-15.
- 43) 岩下哲雄, 渡辺博道, 山田修史, 炭素繊維炭素繊維複合材料の未来 (塩谷正俊監修) (2018) pp. 102-106, S&T出版, 東京.
- 44) JIS R2207: 2007 「耐火物の熱膨張の試験方法」
- 45) JIS R7222: 2017 「黒鉛素材の物理特性測定方法」
- 46) ASTM E228 “Standard test method for linear thermal expansion of solid materials with a push-rod dilatometer”.
- 47) W. D. Swank, F. I. Valentin, M. Kawaji and D. M. McEligot, *Nucl. Technol.* **199** (2017) 103-109.
- 48) W. C. Morgan, *Carbon* **10** (1972) 73-79.
- 49) N. Iwashita, Carbon2014, Jeju ICC, Korea, 2014.6.29-7.4.
- 50) 岩下哲雄, 日本学術振興会第117委員会第311回研究会, 2014.9.12, 117-311-B-1.
- 51) 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.
- 52) W. Frohs and F. Roessner, *TANSO* **2015** [No. 267] 77-83.