電氣用炭素製品製造に關する研究 (第3報)

熱處理後の炭素型造物の特性¹⁾

工業技術廳大阪工業試験所 市 瀬 元 吉

Studies on manufacture of electric carbons III.

Characteristics of molded carbon articles after heat treatment.

Genkichi Ichinose

(The Osaka Industrial Research Laboratory of the

Agency of Industrial Science and Technology.)

緒 言

炭素粉末或は型造物を高熱處理した場合に起る特性の變化については既に多くの報告²⁾がある。多少重複のおそれがないでもないが、國內産石炭ピッチコークスのみを母體とし、石炭ピッチ及タールを粘結材とした比較的單純な成型品について得た結果の報告はないのでここに發表する。

原 料

ピッチコークスはビーハイブ爐のもので、0.8 cm 前後の空洞が無數に存在し、肉厚は比較的薄く、空洞内は光澤がない。

この大塊のみをクリプトール爐に詰め、その中心部に熱電對の先端を置き、通電して 1300°C に煅焼し、熱電對附近にあつた塊をとつて粉碎した。煅焼品の見掛比重は 0.5 位、比重は 1.975、氣孔度は約 70 % である。煅焼品の元素分析結果は H 0.71%; C 97.16%; 灰分 2.10% である。

成型に用いた粉末の配合比 (重量) は 60—80 目/時 20%; 80—100 目/時 20%; 100—150 目/時

10%; 150—200 目/時 10%; 200 目/時 を通過するもの 40% である。

粘結材のうちピッチは石炭タールを開放容器で加熱し、200°C を越さぬように注意しつつ攪拌をつづけて作つたもので、Kraemer-Sarnow の方法による軟化點 90°C のものである。その成分は Wheeler の方法によつて求め、 α 成分 27.8%; β 成分 5.2%; γ_1 成分 12.1%; γ_2 成分 32.6%; $\gamma_3 + \gamma_4$ 成分 22.3% である。

また脱水タールの成分は α 成分 24.2%; β 成分 8.2%; γ_1 成分 14.3%; γ_2 成分 32.8%; $\gamma_3 + \gamma_4$ 成分 20.5% である。

成型及熱處理工程

上記ピッチコークス粉末 80% (重量) と配合タール (90°C ピッチ 30: 脱水タール 70) 20% を 50°C にて充分混捏したのち、さらにポッドミルに入れて 24 時間混合し、壓力 1000 kg/cm²、型溫度 90°C で 15 分放置して成型した。成型品の大きさ 6.6 cm × 4.6 cm × 2.5 cm; 見掛比重 1.65 である。

第 1 次焼成は成型品を耐火粘土坩堝に入れ、詰粉は灰分 1% 以下のピッチコークスブリーズを用い、1 V 間隔切換可能の電源をもつ 15 K V A = クロムリボン電氣爐中にその坩堝を置き、100°C/日の割合に直線的に上昇を行い、800°C まで加熱したのち放冷した。成品に龜裂を生じない。焼成品の寸法は 6.5 cm × 4.5 cm × 2.4 cm; 見掛比重 1.53 である。

第 2 次熱處理は試料各 1 枚を 15 cm × 15 cm の斷

1) 學術研究會議 第 7 部 第 2 研究班報告 (昭和 21 年 11 月) として發表したものである。本報は「電氣化學」誌上に發表した第 1 報及第 2 報の續報である。

2) たとえば, Ragoss, A., Hofmann, U., Holst, R. Kolloid Zst. 195, 118, (1943); 市瀬元吉, 電氣化學 14, 99 (昭和 21 年); 小森正治, 東海電極技報, 12, 87 (昭和 23 年 9 月)

面積を有する黒鉛化爐の中央に、板の加壓側面の長い方を上にして置き、爐の端部電極と板との間には試料と同一の板をさし込み、結局両端電極間を試料3枚で短絡した體裁にする。板相互及電極とは直接緊密に接觸せしめブリーズを使わない。中央の試料炭素板の上に底の厚さ3mm、直径2.6cm、内径2cmの黒鉛管を立て、その底部温度をルシヤテリ光學光溫計で讀んで試料温度とした。爐壁の熔融腐蝕を恐れて、急熱を行つた。變壓器容量100 KVA、最低電壓12.5 V、電流8000 Aのものをういたが、最高加熱2800°Cの場合、60~70 KVA、20 Vで操作でき、3時40分で通電を終つた。所要最高温度に到達すると通電を斷ち黒鉛管もブリーズに埋めて放冷する。發熱は一般の黒鉛化作業と異り、成型品自身がまず發熱するのであるから、詰粉からの灰分が試料に移行する

おそれはないと思われるが、爐内の詰粉はピツチコークスブリーズの灰分1%以下の、豫め高温度處理をすませたものを用い、篩分けして微粉は取除いた。

加熱温度が2200°Cを越すと、灰分の蒸發の爲に黒鉛管内に煙霧状のものが渦巻き、光學高溫計の讀を妨害する。従つて熟練して要領よく煙霧の渦の隙をうかがつて測溫せねばならぬ。それに高溫計の許容誤差も加わり2000°C附近で±60°C位の誤差が起る可能性がある。第2次燒成品は1200~2000°Cまでは100°C間隔に、又2000°C以上は2800°Cものまで200°C間隔の處理品を作成したのであるが、その温度による特性變化を圖示する場合、時に鋸齒状を示すのは前述の温度測定誤差の影響のためである。

第 1 表

番號	燒成最高温度 °C	見掛比重	比重 d_{4}^{20}	氣孔度 %	伸縮率 (加壓面)	伸縮率 (加壓方向)	重量減 %	灰分 %	固 有 抵抗 ω-cm	ショア 硬度 (加壓面)	c (Å)	a (Å)	a/c
9	800	1.491	1.956	23.8	99.3	99.6	8.7	2.10	.0081	50	6.86	4.11	0.599
10	1200	1.521	1.957	22.3	98.5	98.8	9.9	1.99	.0053	57	6.85	4.27	0.623
11	1300	1.528	1.975	22.6	98.5	98.0	10.3	1.98	.0049	61	6.83	4.25	0.622
12	1400	1.529	1.992	23.2	98.7	97.6	10.8	2.01	.0050	60	6.89	4.25	0.617
13	1500	1.533	1.968	22.1	98.0	98.4	—	2.11	.0049	60	6.85	4.24	0.619
14	1600	1.555	2.012	22.7	97.9	98.0	11.4	2.24	.0049	47	6.83	4.24	0.621
15	1700	1.571	1.968	20.9	97.8	97.1	11.2	2.10	.0048	60	6.89	4.25	0.617
16	1800	1.563	2.030	23.0	97.6	98.0	—	2.04	.0051	55	6.85	4.25	0.620
17	1900	1.596	2.061	22.6	97.1	97.1	11.4	1.98	.0050	63	6.85	4.26	0.622
18	2000	1.601	2.060	22.3	97.0	96.8	11.3	1.58	.0047	62	6.84	4.25	0.625
19	2200	1.639	2.105	22.1	96.2	95.5	11.7	1.40	.0031	52	6.78	4.24	0.625
7	2400	1.659	2.119	21.7	96.0	95.5	12.3	0.02	.0026	49	6.76	4.25	0.629
8	2600	1.632	2.128	23.3	95.5	95.5	12.3	0.00	.0021	48	6.78	4.25	0.629
6	2800	1.635	2.121	22.9	—	—	12.3	0.00	.0022	46	6.74	4.27	0.633

熟處理と特性

特性をとりまとめると第1表のようになる。

結晶格子 常数は大阪大學理學部 仁田研究室 齋藤喜彦講師の好意によつて、Hullの方法によるX線廻折寫眞を撮つて貰つたもので、與えられた密着寫眞から線間距離を計測して値を求めた。aは(200)の線から、もし可能のときは(020)か

ら計算し、cは(002)、(004)及び可能のときは(006)の線から求めた。

伸縮率は成型品を100とした。100より小さい値は縮みを示すのである。

比重の浸液はベンゾールを用いた。

特性から見た黒鉛化について

第1表の結果から番號9及び10はそれぞれ母

體ピッチコークスは 1800°C に、粘結材がそれぞれ 800°C 及 1200°C に処理せられたコークスの混合物であることを考慮し考察から除外する。

1. 結晶格子常数を見ると a 軸の値は熱処理温度の高いもの程大となり、c 軸の値は小となつてゐるが、これは既に多くの報告によつてせられた事實によく一致する。特に a 軸の増加は 2600°C を越えてから大となり、c 軸の値は 2000°C を過ぎてから減少が目立つ。すなわち a/c は 2000°C を越してから増加が目立つて来る。

また (200) の線と (201) の線とは甚だ近接した線であるが、800°C のものも既に (200) 線は認められるに反し、(201) 線の存在は 1600°C のものに於て辛うじて判明できるようになる。さて 2200°C までは (200) 線の方が (201) の線より鮮明で濃さもあるが、2400°C になると兩線とも鮮明度、濃さにおいて同等になる。2600°C ではその濃さが逆轉して (201) 線の方が濃く、かつ、鮮明になる。

この結果を見て、2400°C 附近から目立つて c 軸方向の結晶配列が整頓して行くことが明らかである。

2. 固有抵抗は 1300~2000°C においてほとんど減少を示さないが、これは 1300°C 以前において炭化が一應進行を停止し、炭素原子の配列が (100) 面にのみ發達をつづけているのに起因するものと考えられ、抵抗が 2200°C を越えてから温度と共に急減してゆくのは前項の c 軸方向の結晶配列の整頓と (100) 面間距離の短縮の爲である。

3. 加壓による成型品の縮みは加壓面及び加壓

方向共に、焼成温度の高まりと共に大となる。

4. 灰分は 1800°C までほとんど減少を示さないが 2200°C~2400°C において急減し、2400°C において、ほとんど 0 となる。光學高温計測温の際 2200°C を越すと Si 特有の黄緑色の光が見え初めるのはこのことを裏書する。c 軸方向の結晶配列のことで温度が一致するので、炭化物の生成分解の機構との関係も一應は考えられるのである。

5. 重量變化は 1800°C までの加熱温度による急減は粘結材中の有機物の炭化を示すものであり、1600~2000°C の重量減のほとんど見えぬのは固有抵抗が同様に安定していることと關連がある。2000~2400°C での重量減は灰分の脱出による。

6. 見掛比重は 2400°C まで増加をつづけ、比重は 1600~2200°C において増加が急で、のち加熱温度による増加は緩慢である。2800°C に至つても黒鉛の比重 2.2 には遠く及ばない。

7. 以上の結果を總合して見ると、石炭ピッチコークスのみから成る炭素型造物は、2200~2400°C に臨界的段階を有することが明らかで、2400°C を経て急に黒鉛らしい性質が附與されるようになる。2800°C に処理したものは c 及 a の値は黒鉛のそれに充分適合しているが、天然黒鉛、或は石油系ピッチコークスを主體とする人造黒鉛に比して、比重の小なること、固有抵抗の大なることから見て、石炭ピッチコークスの人造黒鉛は單結晶の大きさが遙かに小さく、結晶相互間の微細空隙が多に存在しているものと考えたい。