生成品の加圧焼成に関する実験

松尾 寛二*・堀 昭二*
中村 正**・深田 勝史**

(昭和 43 年 4 月 14 日受理)

Study on Carbonization of Green Carbon Body under Pressure

by

Kanji Matsuo*, Shoji Hori*, Tadashi Nakamura**, Katsushi Fukada**

Coal tar pitch baked under pressurized Ar gas atmosphere has been found to yield considerably high coking value not only by itself but when blended in the green mix, as compared with the normal process so far utilized. The tests were examined under a variety of conditions of pressure and temperature, and led to the following conclusions: (1) The pressure built up in the vessel lowers the temperature and shortens the time for the completion of carbonization. (2) The baked products obtained in this way exhibit higher density, more strength and lower resistivity than those prepared through the normal process. Such effects on the physical properties have been increased further after graphitization by usual method.

1. ま え が き

最近の黒鉛電極は、製鋼用大形アーク炉の超大電力操業(Ultrahigh Power Operation, UHP)および大電力操業(HP)に対応するため、これまでとはかなり違った特性のものが要求されるようになった。たとえばかさ比重が大で、固有抵抗が低いといった点である。¹⁾²⁾³⁾

一般に炭素および黒鉛製品のかさ比重を上昇する常套手段としては、最密充填配合を求めること、バインダーの種類および所要量を適当にすること、熱処理速度を適当に選ぶこと、puffing inhibitor を添加することなどにピッチ含浸を行なう方法などが考えられるが、焼成中に揮散する生炭素成形体中のバインダーをできるだけ効果的に残すようにし、さらに成形体の収縮をはかることも、これらの解決に近づく途であると思われる。

さきにオートクレーブを使って、ピッチなどを不活性ガスで加圧しながら炭化すると、高収率でコークスが得られることを報告した。⁴⁾従って、この方法をピッチとコークスとの混合系である生炭素成形体に適用して、加圧焼成を行ないさらに黒鉛化も行なえば予期の成果が得られるものと考えた。

この報告は、これらの加圧焼成品、加圧焼成・黒鉛化品の各種物性をはかり、普通焼成の場合と比較した結果に関するものである。⁵⁾

2. 実 験

2.1 試 料

試料は 750 t 横形プレスで、110°C、30 kg/cm² で押出し成形したもので、寸法は 1"φ×100 mm、生のかさ比重は平均 1.67 で、主としてこれについて実験を行った。試料の配合割合は、フィラー 100 部 (GL コークス-1.5 mm 10、微粉 50、黒鉛化還元材 40)、バインダー 48 部 (ピッチ 44、タール 4) で、コークスおよびピッチの特性は、Table 1 および 2 の通りである。なお一部の試験では、これより大きな直径のものも使用した。

Table 1 GL コークスの測定項目中、灰分は JIS R 7202-1965 による。

水分、揮発分、固定炭素および真比重は JIS R 7202-1958 による。

イオウは、JIS M 8813-1963 の Eschka 法による。

見掛け比重は、大粒のワセリン塗布による水中見掛け比重である。ショア硬度および圧縮強さは、大粒より約 10×10×10 mm の直方体を切り出し、それについて測定した値である。

Table 2 中ピッチ特性表のうち、軟化点測定は、JIS K 2421-1966 の環球法による。

* 工業技術院 大阪工業技術試験所 第一部

** 昭和電極(株)生産部

Table 1 Characteristics of GL coke

Property		Value
Moisture	%	0.07
Volatile matter	%	0.89
Ash	%	0.42
Fixed carbon	%	98.62
Sulfur	%	1.12
Real density	g/cm ³	2.05
Apparent density	g/cm ³	1.35
Shore's hardness		49
Compressive strength	kg/cm ²	81

Table 2 Characteristics of Osaka gas medium pitch

Property		Value
Softening point (R&B)	°C	79.9
Specific gravity (15/4°C)		1.27
Volatile matter	%	48.4
Fixed carbon	%	51.5
Ash	%	0.1
Benzene insoluble	%	17.6
Quinoline insoluble	%	5.6
Viscosity (160°C)	cP	168
C	%	90.8
H	%	4.60
N	%	1.27

比重は水中ブロック吊下げ法による。

固定炭素および揮発分は、JIS K 2421-1966に記載の二重ルツボ方式（ピッチ法）による。

灰分は、JIS K 2421-1966による。

ベンゾール不溶分は、JIS K 2421-1959の円筒濾紙使用ソックスレー抽出方式で、試料2g、抽出時間は約30hである。

キノリン不溶分は、JIS K 2421-1966による。

粘度は東京計器製Brookfield形粘度計にて測定。

2.2 炭化

炭化に使用したオートクレーブは、主として既報のものであり、その概念図をFig.1に示す。

図のように試料を上下2段に積み、周囲を詰粉（主として16~48メッシュのGLコークス粉）で埋めた。オートクレーブを密栓後、ポンベからアルゴンガスを送入して所定の圧力まで予圧する。加熱速度は附属の調節器で種々変えられるが、主として100°C/hの加熱速度で600°Cまで炭化、1時間保持した。

予圧するガス圧は0~140kg/cm²で（0の場合がPrice and Yeatsのいわゆるbuild up加圧である⁶⁾）

Fig.1 Schematic diagram of autoclave used

温度の上昇に伴って初めはアルゴンガスの膨張により徐々に圧力が上がり、450°C付近で多量の揮発分が発生することによる急激な圧力上昇が見られる。この揮発分をガスクロマトグラフで分析すると殆んどがCH₄で少量のC₂H₆、H₂が検出される⁷⁾。別に温度-圧力曲線から試算した場合の分子量は15~17で分析結果とよく一致するが、Walkerら⁸⁾の値22よりやや低い。

比較試料としての普通焼成品は、上記と同じオートクレーブを開放した常圧焼成を行なったが、加熱速度が大で亀裂を生じ、特性の測定できぬ場合が多かったので、ルツボに詰め、240h焼成、最高温度800°Cの現場普通焼成を試みた。

2.3 黒鉛化

黒鉛化は、400kVA トランス使用のアチソン形実験炉で行ない、2600°C、3h昇温、1時間保持の条件下で行ない、放射高温計で計測し、時々光高温計で補正を行なった。

2.4 成形体の特性測定

かさ比重の測定は、体積・重量法による。

固有抵抗は、JIS R 7202-1966 に記載の電圧降下法による。

曲ゲ強サは、JIS R 7202-1966 による。

圧縮強サは、JIS R 7202-1958 による。

ヤング率は、JIS R 7202-1966 の宗宮・上木式静電駆動法により、計算式は $E=4l^2 \cdot f^2 \cdot Db$ で g の補正は行っていない。ここに E はヤング率 kg/mm^2 , l は長さ dm , f は周波数 kc/sec , Db はカサ比重である。

硬度測定は、ショアC形硬度計およびロックウェル硬度計Rスケールを使用した。

熱膨脹係数は、傾斜形石英管押棒方式のもので、伸びはストレーンゲージで検出した。

X線回折は、理学電機製ガイガーフレックスD-3Fを使い、学振法に準じ、-200メッシュに粉碎した試料に10%のSiを加えて測定し、格子定数などを算出した。

細孔径分布は、水銀ポロシメータによって $6 \times 6 \times 30 \text{ mm}$ の試料について測定した。

3. 結果と考察

3.1 ピッチ類の加圧焼成

各種のピッチとタール類を、常圧で環状炉もしくは現場の焼成炉で炭化した場合と、オートクレーブ中で加圧しながら炭化した場合との炭化率の変化をTable 3に示す。

この表から、どの試料も加圧焼成の炭化率は、常圧・普通焼成のそれより優れていること、とくに常圧・普通焼成で炭化率の低いもののほど加圧の効果が著しいこと、また初めにガスで予圧した方がbuild up 加圧よりも有効であることが分る。さらにピッチ間でこの方法による炭化率は、殆んど差がなく、本実験に使用したもの以外でも、恐らく同様な結果が得られるであろうと予想され

る。

3.2 焼成中の寸法変化

成形体の焼成過程における加圧の効果を詳しく見るために、試料を種々の圧力で、いろいろの温度に処理し(昇温速度 100°C/h , 最終温度1h保持), 冷却後その残存膨脹を測定した。その結果をFig. 2(a)に示す。

生の成形品を常圧焼成すると一般的な傾向として、 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ でかなり大きな膨脹のあることが知られている⁹⁾。

この図においても普通焼成(昇温速度 100°C/h)では室温から 300°C 附近まで膨脹し続け、それ以上の温度で収縮を示す。そして昇温速度が大きくなるほど膨脹は大きくなり、ついにはヒビ割れを生じるようになる。

これに反して加圧焼成の場合は、室温から約 300°C まで収縮し続け、ピッチの一部がにじみ出して重量減少があるにもかかわらずカサ比重が極大となる。この 300°C までの顕著な収縮は、この実験に使用した成形体のピッチがやや過剰で、これが流動状態になり周囲のガス圧によって、コークス内部の気孔組織に押し込まれる効果が、コークスやピッチの膨脹をこえて現われるためと思われる。そして $300 \sim 400^\circ\text{C}$ で膨脹が起り、常圧焼成で収縮がはじまるのとは著しく対照的な挙動を示す。 400°C 以上になると単調に収縮しはじめるのは同じである。

密閉容器内で、ガス圧を加えずに加熱する build up 加圧法では、器内のガス圧があまり高くない間 (200°C 以下)では、常圧焼成と変らないが、それ以上の温度では加圧の効果が現われて膨脹が抑えられ、丁度普通焼成とガス圧焼成の中間の挙動を示す点が面白い。

3.3 焼成中の重量およびカサ比重の変化

前節と同じように、いろいろの温度に処理した試料の重量変化を見るとFig. 2(b)のようになる。

ピッチだけをガス加圧焼成した場合、80%以上の炭化

Table 3 Coking value of various pitches and tars

Grade	SP (R&B) $^\circ\text{C}$	Pressurized 50 kg/cm^2	Build-up	Normal baking $800^\circ\text{C}/240 \text{ h}$	Non-pressurized 600°C (in tube furnace)
Barrett No. 30	93	90.3	89.0	72.9	69.3
PKE pitch*	89	87.8	83.3	70.2	65.8
PKL pitch*	85	86.6	81.2	68.5	65.4
OM pitch**	80	85.7	80.3	66.8	64.5
PKC pitch*	79	85.5	79.8	64.9	63.3
Coal tar**		70.6	52.8	38.1	36.2
Heavy anthracene oil**		74.5	52.8	22.2	8.8
Pitch oil**		74.0	46.5	20.3	4.2

* Kawatetsu Chemical Industry Co., ** Osaka gas Co.

Fig. 2(a)

Fig. 2(b)

Fig. 2(c)

Fig. 2 Dimensional changes vs heat-treatment temperature

率が得られたのに比較すると、成形品では74%程度の炭化率しか得られず予想よりかなり低い結果となる。これは、成形体からピッチの一部が流れ出してしまうことによるものと思われるが、350°Cまでの減量分をそれと考えて（試料の周囲の詰粉の重量増加がこれと全く等しいので）試算すると80%以上の炭化率となる。

普通焼成の場合のピッチの炭化率は64%程度で、この点でも加圧焼成の効果がはっきりと現われてくる。（ピッチの流出分を考慮しても炭化率は70%弱となる。）

以上のように、体積の収縮と小さい重量減少のために炭素成形体を加圧焼成するとかさ比重が増加する。加熱処理によるかさ比重の変化を示すと Fig. 2(c) のようになる。

3.4 圧力の影響

つぎに、初めに封入するアルゴンガスの圧力を変えて、100°C/hの昇温速度で600°Cまで焼成し、そのかさ比重を生かさ比重に対する減少率で、圧力の影響を示すと Fig. 3 のようになり、初めの圧力が高いほどかさ比重の減少率は小さくなっていき、20~30 kg/cm² 以上ではほぼ一定の値に近づくことが分る。

ピッチだけを加圧焼成する場合、初めのガス圧を高くするほど(<140 kg/cm²)、できたコークスの密度はあがるが、成形体ではフィラー粒子の骨格や気孔の存在などによって比較的低い圧力で飽和してしまうのであろう。

またアルゴン以外に窒素を加圧ガスとして用いたが、殆ど同じ結果を得た。

3.5 昇温速度の影響

加圧下では普通焼成の場合よりもかなり早い速度で焼成することができる。たとえば100°C/hで常圧焼成するとヒビ割れができることが多いが、加圧焼成では完全

Fig. 3 Bulk density decrease vs initial gas pressure

な試料が得られる。そこで初めのガス圧を 50 kg/cm^2 とし、昇温速度をいろいろに変えて実験した結果、Table 4 のようになった。温度調節は 300°C/h までは自動で、それ以上は手動で行なった。

昇温速度が大きくなると、炉と器内の温度のズレが大きくなり、炉内の温度分布が不均衡になり易く、試料に部分的な多少の差異ができるが、体積の収縮が小さくなって行き、カサ比重が小さくなる傾向がある。しかし昇温速度は 600°C/h にしても試料の破損はなかった。

比較として常圧焼成の比重減少率も附記する。

3.6 加圧焼成品の特性

3.4 および 3.5 の結果から、初めのガス圧 50 kg/cm^2 、昇温速度 100°C/h が適当と思われるので、この条件で 600°C まで加圧焼成し、普通焼成品（最高温度 800°C 、240h 現場焼成）の特性値と比較すると Table 5 のようになる。表の数値は 30 ケの試料についての平均値を示

している。

加圧焼成品の抵抗値が大きいののは焼成温度が低いためであり、弾性率や曲げ強サの大きいのは、ピッチがコークスの気孔へ含浸すること、炭化率の上昇などに原因するものと思われる。

Photo 1, 2 は接写および顕微鏡写真で、加圧焼成品の組織が密で、気孔の細かいことが分る。気孔分布の測定結果でも $10\sim 100\mu$ の比較的大きな気孔がなく全気孔容積もかなり低い(図 4)。

3.7 黒鉛化によるカサ比重の変化

3.6 に述べた加圧焼成品をさらに黒鉛化し、カサ比重などの変化を観察した。

黒鉛化中の重量変化は Fig. 5(a) のように少しずつ減少し 3.3% に達する。これは常圧焼成品の 3.8% に比べるとやや小さい、Table 5 の数値との相違は焼成温度の低いことによるものであろう。

Table 4 Dimensional change by baking

Atmosphere	Heating rate $^\circ\text{C/h}$	Weight loss %	Volume shrinkage %	Bulk density decrease %
Pressurized	50	7.32	3.03	4.42
	100	7.23	2.90	4.46
	200	7.31	2.74	4.70
	300	7.57	0.61	7.00
	350	7.04	0.81	6.29
	600	8.35	0.06	8.30
Non-pressurized	5 (120°C/day)	—	—	14.6
	120	—	—	23.0

Table 5 Comparison of physical properties of the products baked under pressurized and normal atmospheres.

Property		Baked under pressure	Normal baking
Bulk density (green)	g/cm^3	1.671	1.670
Bulk density	g/cm^3	1.587	1.440
Specific resistance	$10^{-5} \Omega \text{ cm}$	7950	413
Young's modulus	kg/mm^2	965	872
Transverse strength	kg/cm^2	228	156
Compressive strength	kg/cm^2	464	272
Shore's hardness		40	27
Rockwell hardness (R scale)		106	67
Weight loss	%	7.5	14.1
Dimensional changes			
Diameter	%	-0.6	+0.5
Length	%	-1.3	-1.2
Volume	%	-2.5	-0.2

Photo 1 Normal baking product (left),
pressurized baking product (right)

Photo 2 Photomicrograph of normal baking
product (left) and pressurized
baking product (right)

Fig. 4 Pore-size distribution of normal and
pressurized baking product

黒鉛化の過程における試料の体積変化を測定すると Fig. 5(b) のように単調に収縮するが、その割合は 12 %程度で普通焼成品に比べてかなり大きい。

この体積の収縮が大きいことが、加圧焼成品の黒鉛化後のかさ比重の大きくなることの原因であるが (Fig. 5(c)), 普通焼成品の 15% 増しになることは、通常 1 回のピッチ含浸がかさ比重を 7% 増加させるといわれていることを考えると、加圧焼成がかなり大きな効果を持つといえよう。

また焼成温度が 600°C 程度の低さにもかかわらず、黒

Fig. 5 Weight loss, volume change and bulk
density vs heat-treatment temperature

鉛化の段階でどの試料にも割れを生じなかった。このような比較的低い焼成温度で十分な結果が得られることも加圧焼成の一つの特長と思われる。

3.8 黒鉛化品の特性

黒鉛化したのちの加圧焼成品と普通焼成品の各種の特性値を Table 6 に示す。

ピッチだけを加圧焼成して得られるコークスは普通に得られるコークスより黒鉛化性の良いことは先に報告したが⁴⁾、成形体について加圧焼成・黒鉛化した場合には、普通焼成・黒鉛化品とも殆んど同じ X 線回折結果を与える。これはピッチの寄与分が少ないこと、フィラーの影響などによるものと思われる。したがって固有抵抗の値が 25% も低下することは、もっぱらバインダーコークスの増加に起因するものであろう。

Table 6 Comparison of physical properties after graphitization

Property		Baked under pressure	Normal baking
Bulk density	g/cm ³	1.686	1.471
Specific resistance	10 ⁻⁵ Ω cm	79	106
Transverse strength	kg/cm ²	266	146
Compressive strength	kg/cm ²	450	232
Young's modulus	kg/cm ²	1106	690
Shore's hardness		41	32
Rockwell hardness (R-Scale)		80	40
Coefficient of thermal expansion (75-375°C)	10 ⁻⁶ /°C	2.39	2.40
Crystallite characteristics			
<i>c</i> ₀	Å	6.733	6.733
<i>a</i> ₀	Å	2.460	2.461
<i>L</i> _c	Å	240	270
<i>L</i> _a	Å	550	970
Weight loss	%	2.9	2.2
Dimensional changes			
Diameter	%	-3.3	-1.9
Length	%	-2.4	-0.8
Volume	%	-9.0	-4.6

熱膨脹係数でもほぼ同じような値が得られるが、たとえば、ピッチ含浸によって普通焼成品を加圧焼成品のカサ比重まで上げたとなると、かなりの熱膨脹係数の上昇が考えられるので、相対的には加圧焼成によって小になったと考えられる。

機械的強度の大きいことは、上述したように組織の緻密なこと、フィラーとバインダーコークスとの結合が非

Fig. 5(d) Young's Modulus vs heat-treatment temperature

常に強固であることを示す。ショア硬度やロックウェル硬度の数値もこのことを裏書きしている。

ヤング率の高いのも組織の緻密さによるが、焼成より黒鉛化にかけての上昇は、焼成温度の低いことによるもので、Fig. 5(d)に見られるように単調な増加ではなく、1000°C附近で一度極大に達し、それから下降するものと思われる。

3.9 サイズの影響

サイズ効果を見るため、1"φのほか、50 mmφ、5"φ、14"φその他にも適用したが、生カサ比重に対する減少率の低下は少なく、かなり高密度の黒鉛化品を与えることが分り、スケールアップについて明るい見通しを得ることができた。一例をあげると、5"φにて1.67、14"φにて1.68のカサ比重で、これはかなり低圧、短時間焼成で行なわれたものである。

4. む す び

以上の結果より、加圧焼成は常法に比しかなり大きなカサ比重を与え、カサ比重に関連する種々の特性向上などに役立つことが分った。しかも予めガス圧を封入する加圧方式の方が、いわゆる build up 加圧よりかなり有効であることも判明した。

さらにまた従来考えていた焼成温度(800~1200°C)よりもかなり低い温度で充分焼成が可能になり、時間も大巾に短縮することができた。この時間短縮は従来メリットがあると考えられていた saggar baking¹⁰⁾の特長を生かすことになり、均一な熱伝達は、製品の均一度向上に役立つものと考えられる。その他の利点としては、ピッチの例で見られたようにバラツキの少ない炭化率の分析手段を提供し、また実験の迅速化に役立つ。

従ってわれわれは含浸その他の方法によらなくても、この方法で充分カサ比重の大きな焼成品、黒鉛化品を得ることができる。

本実験について発表を許可された昭和電極(株)の松本常務はじめ幹部の方々に深甚な謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) W.E. Schwabe and C.G. Robinson, J. of Metals, p. 67, April (1967)
- 2) 田村, 炭素No. 47, 1 (1966)
- 3) 電気製鋼, Vol. 39, No. 17-アーク炉特集号 (1968)
- 4) 松尾, 堀, 大槻, 炭素No. 49, 16 (1967)
- 5) 松尾, 中村, 第20回炭素材料講演会予稿集 (1967)
- 6) M. S. T. Price and F. W. Yeats, "Industrial Carbon and Graphite", p. 123, London (1957)

- 7) 松尾ほか, 大工試季報 投稿中
8) P.L. Walker, Jr., C.R. Kinney, and D.O. Baumbach, J. Chimie Physique 58, 86 (1961)

- 9) 竹内, 工化, 68, 1032 (1965)
10) R.E. Nightingale, "Nuclear Graphite" p.39, Academic Press (1962)

照射黒鉛の焼鈍過程における常磁性共鳴吸収

湯郷成美*・都竹卓郎*

(昭和43年6月25日受理)

Paramagnetic Resonance Absorption in Annealing Process of Radiation-Damaged Graphite

Shigemi Yugo and Takuro Tsuzuku

The Physical Science Laboratories, Nihon University
at Narashino, Narashinodai, Funabashi, Chiba-ken

An ESR study has been made of the isothermal annealing of radiation damage in a reactor-grade polycrystalline graphite after fast neutron bombardment at room temperature to total dose of 5.8×10^{20} nvt. The absorption found for the specimens annealed below 950°C is concluded to be due to the unpaired electrons which as pointed out by Mrozowski are localized to the radiation-induced defects. On the other hand, for those annealed above 1450°C the Pauli-McClure type paramagnetism due to conduction carriers takes main part in ESR, while the localized spin centers still participate to some extent. In the annealing range between 1000°C and 1400°C no absorption signals have been observed, which is likely due not to the complete extinction of spin species but to the extreme broadening of line originating from some structural reasons.

1. はし が き

照射黒鉛の欠陥構造を調べる有力な研究手段の一つとして電子スピン共鳴 (ESR) がある。

Müller¹⁾は $10^{17} \sim 10^{18}$ nvt という比較的少量の中性子照射をうけた黒鉛単結晶についてこの種の研究を行なった結果, 常磁性スピンの担い手は Hennig と Hove²⁾ がいうようなイオン化した knocked-on atoms ではなく, むしろ Wagoner³⁾ により観測された黒鉛の charge carriers であると主張した。一方 Mrozowski⁴⁾ は多結晶の照射試料について, 吸収強度と g 値の温度依存性をしらべ, 局在型のスピンと非局在スピンの混在していることを示した。同様な解析は水島⁵⁾ によってさらに照射量の高い試料についても試みられている。最近, Harker 等⁶⁾ は, 照射量に対する ESR 吸収強度と, X線回折から決定した基底面間隔との挙動の対応関係をくわしく解析し, スピン中心は主として局在型であるとする Mrozowski の立場を支持している。

我々は 10^{20} nvt 以上というきわめて高い照射をうけた黒鉛に段階的に焼鈍処理を加え, その欠陥状態の推移を ESR によって調べてみた。これは単に放射線損傷の

研究というだけではなく, ほとんど無秩序に配列した炭素原子の集団が黒鉛的規則性を連続的に回復してゆく過程 — 有機物から出発するのではなく, 純粋な炭素の "黒鉛化" — のモデル実験としても重要な意味がある。

2. 実験方法および試料

使用したマイクロ波分光計の波長は 3 cm, 空洞共振器中のモードは TE_{102} , 変調磁場は 100 kG である。測定は $77^\circ \sim 400^\circ\text{K}$ の雰囲気温度で行なった。

温度制御には液体窒素デューワー中にヒーターを投入し, その放熱により沸騰する窒素ガスを空洞共振器の石英二重管に導く方法をとったが, なお共振器中の Q はほとんど変化しなかった。また, マイクロ波の入力電力は一定とし, 飽和のないところで測定した。試料は東海電極製の原子炉用黒鉛に, 米国 Hanford の材料試験炉で 5.6×10^{20} nvt の中性子照射を与えたもので, 表皮効果の影響を除くため充分細かく粉碎したのち, $200^\circ \sim 2000^\circ\text{C}$ 間の 15 段階において, 各 30 分の真空焼鈍処理を行なった。測定には, パイレックス管に試料を封入後 200°C で充分ガス出しを行ない真空封じしたものと, パラフィン中に分散したものを適宜使用した。 g 値および吸収

* 日本大学理工系習志野校舎物理学教室 (千葉県船橋市習志野台)