各種コークスの熱膨脹係数と特性値 との相関関係

真田 雄三*・小林 和夫*・古田 毅*
木村 英雄*・角田 三尚**・林 正夫**

(昭和47年2月22日受理)

Relationship between Coefficient of Thermal Expansion and
Physical Properties of Carbon Solids made from Various Cokes

Yuzo SANADA, Kazuo KOBAYASHI, Takeshi FURUTA, Hideo KIMURA
National Research Institute for Pollution and Resources
and Mitsunao KAKUTA, Masao HAYASHI
Osaka Research Laboratory, Koa Oil Co., Ltd.

Relationship between coefficient of thermal expansion and physical properties of carbon solids made from various cokes has been investigated. The samples selected include needle-like cokes which are used commercially as the filler in the manufacture of (ultra) high power graphite electrode.

Changes in the bulk density, coefficient of thermal expansion, intensity of (002) X-ray diffraction peak and pore distribution measured with mercury porosimetry for carbon solids after heat treatment at baking and graphitizing temperatures are presented. The coefficient of thermal expansion is related to the orientation of crystallites, the total pore volume and the transitional pore volume for both the calcined cokes and graphitized solids.

The microstructures has been observed using a polarized light microscope. Shrinkage cracking running parallel to needle-like layer is one of the important factors governing the thermal expansion.

1. 緒 言

炭素，黒鉛製品は一般に熱膨脹が小さいのが特徴である。最近超高電力操業に用いられる黒鉛電極，原子炉用の黒鉛製品の熱膨脹はきわめて小さいことが強く望まれている。コークス，炭素（黒鉛）製品の熱膨脹係数は古くから測定され，他の物性との相関などについても研究されている。^{1～13)} しかし UHP 電極の原料として近時注目されているニードルコークスは，易黒鉛化性炭素である原油コークス中でも，とくに黒鉛化性にすぐれ，熱膨脹係数が小さいといわれているが，その識別すなわちニードル性の判定法が確立しているとはいえない。

松尾，中村らはニードルコークスならびに加圧炭化により生成したコークス，成型品の熱膨脹について検討を加えている。^{14,15)} 稲垣は X 線回折によりえられる 2～3 の情報をその尺度とすることを提案した。¹⁶⁾

著者らは試料粉末を薄膜状にしてその X 線回折強度からコークスの品位を判定できることを報告した。¹⁷⁾ また菱山は磁気抵抗効果を尺度とすることを検討し，¹⁸⁾ 生産現場において品質管理に適用することが山口らにより検討されている。¹⁹⁾

いずれにしてもコークスをバインダーピッチで成型し，これを熱処理してえられる成型品の熱膨脹係数の測定結果がもっとも基礎的な知見であることにはかわりない。そこで本報告では製造法，出発原料が異なると思われるニードルコークスを選定し，その熱膨脹係数 (CTE) とコークス自身または焼成，黒鉛化した成型体の諸特性との相関々係について検討した結果を述べる。選定した 11 銘柄のニードルコークスは UHP 電極原料として最近脚光をあびているものを中心である。

2. 実験方法

2.1 試料ならびに試片の作成

試料コークスは国産 5 種，外国産 6 種の 11 銘柄を選

* 公害資源研究所：川口市寿町 188

** 興亜石油 (株) 大阪研究所：高石市高砂 2-1

んだ。入手した試料は粉碎、縮分したのち成型品用と粉末用に2分した。

成型品用のは、これを粒度配合をし100部のコークスにコールタール中ピッチ20部の割合として125℃で20分間捏合した。これを150 kg/cm²の圧力にて型込成型しモールド品をえた。1000℃までの昇温は200℃/hrの加熱速度であった。1000℃にて60分保持をした。このようにして熱処理したものを所定の寸法に切出した後、後述の諸測定を行なった。測定後の試片を再び同一の手法で1450℃に熱処理をして測定を繰り返す方法によった。

黒鉛化温度として2800℃を選んだ。タンマン炉を用いる熱処理は、電気炉による低温の熱処理のように厳密な温度調節は困難であるので、本実験のごとき銘柄間の比較をするには出来るだけ一度に熱処理することが望ましい。したがって本実験ではあらかじめ所定の温度にした黒鉛のパイプの一端より試片をつぎつぎと押込む方法を採用した。したがって一回当りの試片の挿入から排出までの時間は約20分程度でありきわめて急速な加熱である。このため一部の試片（とくにニードル性の良好なコークスから作成したもの）にパフリング現象が認められた。

X線回折、細孔分布測定に供した粉末試料の熱処理も上記モールド品の熱処理と同時に進んだ。

2.2 熱膨張係数

5 mmφ×50 mmの丸棒をモールド品の加圧方向と垂直方向に切り出した試片について、英弘精機製の熱膨張測定装置を用いて30～100℃の温度範囲で測定した。

2.3 細孔分布

30～60メッシュに篩分けたコークスについてカルボエルバ社製水銀圧入法による細孔分布を求めた。測定圧力は1～1000 kg/cm²であった。水銀の接触角140°、表面張力480 dyne/cmとし、細孔半径 $r(\text{\AA})=75,000/P$ (P は圧力kg/cm²)を求めた。

2.4 X線回折、電気抵抗、嵩比重

X線回折による(002)帯の強度の測定は、厚さ6.5 mm、巾15.5 mm、長さ61.5 mmに切出した試片について加圧方向に垂直面について行なった。強度の指標としては、回折面積(トレーシングペーパーによる重量測定)、ならびに回折線の高さを採用した。なお外部標準法により回折強度をノルマライズした。すなわち同一形状に切り出したアチソン電極試片を標準とし、これを実験試料の前後に同一条件で測定を行ない、その回折強度が一定になるよう実験試料の回折強度の補正を行なった。

電気抵抗および嵩比重は、所定温度に熱処理したモールド品(15×17×80 mm)について、それぞれケル

ビンダブルブリッジ法、寸法-重量測定法により求めた。

2.5 顕微鏡観察

研磨したコークスの表面をLeitz Ortholux顕微鏡を用いて反射偏光のもとで観察した。

3. 結 果

3.1 熱膨張係数

1000℃、1450℃、2800℃に熱処理した試片のCTEは、図1に示す通りそれぞれ相関関係が認められた。CTEはいずれも $1\sim4\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるが、焼成品のCTEは黒鉛化品のそれに比べて大きく、また熱膨張の大きいコークスについて焼成品よりも黒鉛化品の方が、その差が明瞭にあらわえることが判った。

Fig.1 Relations among CTEs of carbon solids heat treated at 1000℃, 1450℃ and 2800℃

3.2 X線回折強度

図2に1450℃に熱処理した試片の(002)回折線の例を示した。いずれの場合も 2θ が約20～30°の範囲にありほぼ対称図形である。試料によってかなり異なる回折強度を示しており、ピークの面積または高さをもってその強度指標として、異なるコークス間の品位の差を判定することが可能であることが判った。

3.3 細孔分布

図3に水銀ポロシメーターにより求められた細孔分布の典型的な例を示す。仮焼コークスでは $r=75\sim75,000\text{\AA}$ の範囲の細孔容積は $15\times10^{-2}\text{ cc/g}$ 以下であり、

Fig.2 X-ray diffraction profile for various cokes

Fig.3 Pore distribution curve for various cokes

$10^4 \text{ \AA}$ あるいはそれ以上の孔がより多く分布している。しかしコークスの銘柄間の相異は明瞭でない。これにたいして 2800°C に加熱したものは r の同じ範囲の細孔容積はほぼ $50 \times 10^{-2} \text{ cc/g}$ と増加することが認められた。熱処理により主として $10^2 \sim 10^3 \text{ \AA}$ 程度の細孔が新しく生成したものとみられる。X線回折強度の場合と同様、 2800°C に熱処理したものの細孔容積(分布)は銘柄間の相異が明瞭にみられ、characterization に用いることが示唆される。 1450°C と 2800°C に熱処理したものの細孔容積には相関々係は認められなかった。

3.4 嵩比重、電気抵抗

焼成した試料ブロックの嵩比重は、コークスの粒度分布、成型圧力などの製造諸条件からして $1.35 \sim 1.42$ 程度と比較的小さい値にとどまった。また針状構造の発達したものほど小さな嵩比重を与えた。

電気抵抗は $6 \sim 8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 程度で、嵩比重とはほぼ直線的な関係が認められた。

3.5 組織構造

生コークスを 650°C , 800°C にそれぞれ20分、1時間熱処理したものの研磨面の反射偏光顕微鏡写真を図4に示す。 600°C 前後から組織の中に収縮のためと考えられる亀裂が認められる。収縮亀裂は針状模様に沿って発生するのが特徴であり、同じ熱処理温度ではモザイク構造のものは針状組織構造のものに比べて亀裂が入りにくい。

4. 考 察

4.1 熱膨張係数とX線回折強度

X線の回折強度は試料の密度、結晶性および配向度の函数と考えられる。用いた実験条件の範囲内では回折強度は試片の嵩密度の小さいものほど強度が大きい傾向が認められた。これから回折強度が少なくとも試料の密度を一義的に反映するものでなく、結晶性、配向度に大きく依存しているものとみられる。図5は回折強度とCTEとの相関々係をプロットしたものである。面積または高さの両強度とも大きいものほどCTEが小さく、相関々係も良好である。面間隔、結晶子の大きさには銘柄間でさほど大きな差は認められなかった。以上のことは炭素の構造が、就中結晶子の配向性がCTEに大きく寄与し、ニードルコークスの評価尺度となるという従来の諸研究^{6,10)}と同様である。面間隔、結晶などの尺度では判別出来ないような黒鉛化の充分進行した領域では、緒言にて述べた通り結晶の完全性をあらわす有効温度因子¹⁶⁾、磁気抵抗効果^{18,19)}により、より良い説明がなされるであろう。

結晶子自身の格子熱膨張係数はNelsonらをはじめ多くの研究者により報告されている。^{20~26)} 完全な黒鉛結晶では c 軸方向の熱膨張係数(α_c)は $27 \sim 30 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ とみられる。一方格子熱膨張係数は結晶化度が低下すると、黒鉛結晶の値より小さく、Schillerらによれば $20 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 程度あるいはそれ以下になると思われる。すなわち $\alpha_c(\text{graphite}) - \alpha_c(\text{amorphous})$ の値が g 値と密接に係る²³⁾ 白石らによれば熱処理温度の低い石油コークスでも、また反対に充分高い温度に熱処理した石油コークス(人造黒鉛)についても、格子熱膨張の絶対値には大きな相違があるのではなく、面間隔が後者の方が前者にくらべて小さいため熱膨張係数としては差があることになる。²⁴⁾

650°C 20 min

800°C 60 min

needle-like texture

650°C 20 min

800°C 60 min

mosaic texture

Fig.4 Texture of coke with shrinkage cracks (plane-polarized light, $\times 250$)

いずれにしても我々が測定したバルクのCTEは上記のような c 軸方向の大きな格子熱膨脹係数では説明されない。 a 軸方向の熱膨脹係数 (α_a) は α_c に比べてきわめて小さく、かつ 400°C までは負の値である。角度 ϕ だけ傾むいた結晶子の c 軸方向の熱膨脹は $\alpha_c \cos^2 \phi + \alpha_a \sin^2 \phi$ で示される¹³⁾ ように結晶子同志の配向、換言

すれば結晶子の集合構造のバルクのCTEへの寄与を考慮しなくてはならない。Suttonらを始め多くの研究者によりCTEの異方性に注目し、これとX線回折、反磁気係数などの異方性との関連において考察がなされている。^{1, 3~5, 7, 8, 10, 12)} しかしながらバルクのCTEは単結晶の値の方向平均値 $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ よりも非常に小さく、異

Fig.5 Relation between intensity of X-ray diffraction and CTE for various cokes

方性のみでは説明されないで、次項に述べる結晶子の周囲にあるであろうところの空隙（マイクロクラック）の寄与について考察を加えてみた。

4.2 熱膨張係数と細孔容積ならびにその分布

4.1において考察した通り、熱膨張係数を支配する因子は結晶子の結晶化度、配向性とその集合構造であることを指適した。バルク中に存在する空隙もCTEと相関があることもすでに判明している。^{1~4, 6~12} 熱処理温度が1400℃以上ではコークス中には吸着法によって求められるようなマイクロ孔（半径30Å以下）はほとんど存在しない。²⁷⁾ またX線回折により求められる格子定数より求めた格子真比重*と実測の真比重の差として算定される閉された孔もほぼ5%以下であった。²⁸⁾** したがって細孔として水銀ポソメトリーにより求められる $v = 75 \sim 75,000 \text{ Å}$ の範囲を対象とした。

表1は孔隙半径別に区切った細孔容積とCTEとの相関を一次式または二次式としてあらわされるとして、最小自乗法により求めた相関係数を示したものである。表から明らかなように $10^2 \sim 10^3 \text{ Å}$ の細孔容積がCTEと密接に関連していることが判る。図3に示した通り、

* $a_0 = 2.4612 \text{ Å}$ 一定として計算した。(T. Furuta, Y. Sanada and H. Honda, Carbon, 7, 510 (1969))。

** イオウのきわめて多い石油コークスでは閉された孔が7%にも達するが、通常の石油コークスではきわめて少ない。³¹⁾

2800℃処理したものでは大半の細孔が $10^2 \sim 10^3 \text{ Å}$ に分布しているので、結果的には測定対象範囲である75～75,000Åの細孔容積とも深く関連していることになる。図6はとくに相関係数の大きい範囲について図示したも

Table.1 Relation between pore volume and CTE for various cokes

pore radius(Å)	a	b	c	r
Total		-0.237	0.764	-0.877
100～300		-0.008	0.133	-0.119
300～500		-0.080	0.217	-0.932
500～700		-0.065	0.153	-0.748
700～800		-0.029	0.063	-0.662
800～1,000		-0.026	0.059	-0.667
1,000～10,000		-0.016	0.069	-0.568
500～800		-0.094	0.216	-0.787
300～800		-0.174	0.433	-0.893
500～800	0.132	-0.584	0.639	-0.787
300～800	0.124	-0.634	0.831	-0.893

$$y = ax^2 + bx + c$$

where y : pore volume (cc/g)

x : CTE $\times 10^6 (^\circ\text{C}^{-1})$, a, b, c : constant and

r : coefficient of correlation

Fig.6 Relation between pore volume and CTE for various cokes

のである。

黒鉛化処理による嵩比重の減少率（気孔の増加率）と CTE との相関々係も図 7 に示すごとくきわめて良好である。同様に格子真比重と嵩密度とから求められる気孔率と CTE との相関々係も認められた。

結晶子の熱膨脹は熱処理温度に無関係に、その絶対値はほぼ一定であること²⁴⁾、熱膨脹係数としてはバルクのそれより一桁大きいことなどにたいして、成型体については CTE (1000°C)、CTE (1450°C) が CTE (2800°C) に比べて大きいこと、気孔率は逆に 2800°C のものが大きいことなどの諸点を総括すると、結晶子の a 軸方向の大きな熱膨脹は結晶子の周囲に存在する空隙に吸収されるという機構も部分的にせよ考慮しなければならないと思われる。このような CTE にたいする空隙の寄与という立場からすれば、使用するコークスの粒度、熱処理温度、ピッチ含浸と熱処理などが成型体の熱膨脹に影響を与えるという結果^{1, 3, 7, 9)}とも合致するように思われる。

Fig.7 Relation between bulk density ratio and CTE for various cokes

本実験で採用した黒鉛化処理は急熱法であり、このような方法によると結晶子の集合状態が通常の除熱方法のものに比して特異であり、気孔率、高比重、電気比抵抗などが異常であることが指摘されている。^{11, 31)} 既述のように本実験の目的は銘柄間の比較することにあつたため、比較的急速加熱法によることになった。

試料 No.4 について既述の急速加熱法のほか、20°C/min と比較的ゆっくり 2800°C まで加熱し黒鉛化した。この除加熱によりえられた試料についても同様水銀ポロシメトリーを行なった。測定結果、除加熱法によるものの孔隙容積が 4×10^{-2} cc/g だけ急速加熱した試料より多く観測された。

したがってコークス間の実験的な比較は出来ても、実用的な応用には未だ検討を要するものと思われる。

4.3 組織構造の相異

図 4 に示したのは典型的なモザイク組織構造と針状の組織構造であるが、このような組織構造の相異は、出発原料が熱分解をうけてメソフェース球体の生成、成長、合体を経てセミコークスとなる段階ではば決定される。²⁹⁾ 針状の組織構造を与えるものはメソフェース球体の核の発生が適当な頻度で起り、これが充分成長したのち合体をする型である。一方モザイク組織構造を与えるものはメソフェース球体の核の発生頻度が大きく充分な成長を径ずして合体が起るので、黒鉛結晶子の前駆体である縮合芳香族環の平面分子の積層に多くの欠陥部位がある。

固化したメソフェースは 600°C 前後より収縮して亀裂の発生がみられる。この段階での収縮亀裂は図 4 に示した通り、針状組織構造のものほどは入り易い。これは収縮にさいして層に平行方向よりも垂直方向の収縮が大きいためであると考えられる。したがってこのようなコークスを原料とした成型品を熱処理した場合、熱膨脹と同時に針状組織に沿って亀裂は入るのでこれを冷却しても可逆的にもとの大きさに復元せず嵩比重を低下させるものと考えられる。反対にモザイク様の組織構造のものでは加熱にさいして積層欠陥部位（または無秩序炭素）のために収縮亀裂の発生がある程度抑制され、冷却にさいして可逆的に復元される量が大きく、したがって嵩比重の低下はあまり大きくないと推定される。このような考え方に立つと熱処理した成型品をふたたび加熱、熱膨脹させると CTE として大きく観測されることが矛盾なく説明できる。

黒鉛化温度までの熱処理過程では収縮亀裂にひきついて、針状組織にほぼ直角に小さな亀裂が入り、組織の境界面が鋭角化、多面化する。³⁰⁾ このような現象は温度にたいして一様に進むのではなく、特定の炭素原子またはイオウ原子のような異種原子がある特定温度まで膨脹をフックしているが、その温度を過ぎると急激にフックがはずれるような機構^{13, 9)}（よく知られているバフフィング現象）も考慮しなければならないのは当然である。

5. 結 言

UHP 電極などの製造に最近脚光をあびてきたニード

ルコークスの品質の判定の尺度としてX線回折強度、水銀ポロシメーターにより求められる空隙容積、偏光顕微鏡により観察される組織構造をとりあげた。これらの諸性状と成型品の熱膨脹係数との間の相関々係を求めることが出来た。コークスの熱膨脹係数を支配する因子はこれらの諸物性がお互いに複雑に交錯して、きわめて複雑なものであろうが、品質判定の尺度としては一応所期の目的を達することが出来た。

終りに本実験に御協力下さいました山梨信幸、塩田裕両君に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) S. Mrozowski, Proc. 1st and 2nd Carbon Conf., p31, Pergamon Press (1956)
- 2) L.D. Loch and A.E. Austin, *ibid.*, p65
- 3) F.M. Collins, *ibid.*, p 177
- 4) J.H. Simmons, Proc. 3rd Carbon Conf., p559, Pergamon Press (1957)
- 5) P. Cornault, A. Herpin, H. Hering and M. Seguin, *ibid.*, p627
- 6) P.L. Walker Jr., F. Rusinko Jr. and J.F. Rakszawski, *ibid.*, p643
- 7) F.M. Collins, *ibid.*, p659
- 8) 山口哲夫 工化, **62**, 1305, 1511, 1514, 1517, 1719. (1959); 同誌 **63**, 217, 221, 225, 229, 467, (1960)
- 9) J. Okada, Proc. 4th Carbon Conf., p547, p553, Pergamon Press (1960)
- 10) 岡田純, 工化, **64**, 1527 (1961)
- 11) J. Okada, A. Sekiguchi and T. Ishii, Proc. 5th Carbon Conf., p497, Pergamon Press (1961)
- 12) A. L. Sutton and V. C. Howard, J. Nucl. Mater., **7**, 58 (1962)
- 13) 成書としては例えば W. N. Reynolds, Physical Properties of Graphite, p80, Elsevier (1968); 水島三知, 岡田純, 炭素材料, p130, 共立出版 (1970)
- 14) 中村正, 松尾寛二, 学振資料 117-109-C8, (1970); 117-113-A5 (1971)
- 15) 中村正, 鶴本照啓, 松尾寛二, 堀昭二, 第24回炭素材料研究発表会要旨集, p70, 東京 (1971)
- 16) 稲垣道夫, 第7回炭素材料夏季セミナー資料, 鹿沢 (1969); 学振資料 117-106-C1 (1969); 117-110-C2 (1970); 炭素, **1970** No.62, 84; 学振資料 117-117-C1 (1971)
- 17) 小林和夫, 真田雄三, 木村英雄, 学振資料, 117-110-C4, (1970)
- 18) Y. Hishiyama, Carbon, **8**, 259 (1970); 菱山幸有, 学振資料, 117-116-C2, (1971)
- 19) 中村嵩行, 山口哲夫, 第24回炭素材料研究発表会要旨集, p34, 東京 (1971)
- 20) J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc. London, **57**, 477 (1945)
- 21) P. L. Walker Jr., H. A. McKinstry and C. C. Wright, Ind. Eng. Chem., **45**, 1711, (1953)
- 22) 松山英太郎, 炭素, **1958**, No.7, 12
- 23) C. Schiller, J. Mering, P. Cornuault et F. Du Chaffault, Carbon, **5**, 385, (1967)
- 24) 白石稔, 小林和夫, 豊田貞治, 工化, **74**, 1331, (1971)
- 25) W. Braun, N. Christu and E. Fitzer, Rev. Inst. Hautes Tempér. et Refract., **7**, 257 (1970) [抄訳 炭素, **1971**, No.67, 157]
- 26) 神谷寛一, 稲垣道夫, 学振資料, 117-116-C5 (1971); 第24回炭素材料研究発表会要旨集, p60, 東京, (1971)
- 27) H. Teranishi, T. Ishikawa and H. Honda, Carbon, **7**, 535 (1969)
- 28) 真田雄三, 小林和夫, 古田毅, 木村英雄, 角田三尚, 林正夫, 未発表データ
- 29) 木村英雄ら, 燃協誌, **49**, 752 (1970); 本田英昌, 石油誌, **13**, 934 (1970); 真田雄三, 同誌, **15**, 182 (1972)
- 30) J. Dubois, C. Agache and J. L. White, Metallography, **3**, 337 (1970)
- 31) P. Rhedey, Trans. Metallur. Soc. AIME, **239**, 1084 (1967)