炭化ホウ素を添加したコークスを原料とする炭素材の諸物性におよぼすホットプレス圧力の効果

宮崎 憲治*・萩尾 剛*・小林 和夫*

(昭和 57 年 3 月 26 日受理)

Effect of Hot-pressing Pressure on Some Properties of Polycrystalline Graphite made from Coke Powder with addition of Boron Carbide

Kenji Miyazaki, Tsuyoshi Hagio and Kazuo Kobayashi

Government Industrial Research Institute, Kyushu
Shuku-machi, Tosu-shi, Saga-ken, 841, Japan

Polycrystalline graphites were made from a calcined pitch coke powder with boron carbide (B_4C) additive in amounts varying from 0 to 16.7 wt% by hot-pressing at 2200°C under various pressures from 20 to 400 kg/cm². The effect of hot-pressing pressure was investigated on some properties such as density, bending strength, electrical resistivity, graphitization degree and oxidation behaviour of the hot-pressed solids.

It was found that the density and bending strength of the hot-pressed solids increased remarkably with increasing hot-pressing pressure. The obtained values were, however, depended on the content of B_4C additive; that is, in the cases of 4.8 wt% and 16.7 wt% B_4C additions, the bending strength was about 900 kg/cm² and about 1400 kg/cm² respectively for solids made at a maximum pressure of 400 kg/cm².

Electrical resistivity decreased with the increase of hot-pressing pressure and was about $0.5-0.6 \times 10^{-3}$ ohm-cm for all the hot-pressed solids with B_4C additive made at 400 kg/cm².

The $d_{(002)}$ spacings of the hot-pressed solids expanded slightly and three dimensional disordering of graphite structure occurred with the increase of hot-pressing pressure. Their graphitization degree, however, progressed much more than those for the solids without B_4C additive. The degradation behaviour of graphite structure is thought to be due to boron diffusion and its interstitial occupation between layers in addition to substitutional positions.

All the hot-pressed solids made with B_4C additive showed excellent resistance against air oxidation and $H_2SO_4-HNO_3$ acid solution, compared with those of solids without B_4C additive and some conventional graphites.

1. 緒 言

著者ら¹⁾は先に少量(約 5 wt%)の炭化ホウ素を仮焼ピッチコークス粉末に添加し、ホットプレス装置により 200 kg/cm² の圧力下で加圧焼結を試みたところ、焼成温度が 2000°C 以上において焼成体のち密化および黒鉛化が著しく進行することを見出し、このコークス粉末の焼結と

黒鉛化は、炭化ホウ素中のホウ素が 2000°C 以上でコークスの黒鉛構造中の炭素原子と置換固溶することにより促進されることを明らかにした。さらに、炭化ホウ素添加量が増加した場合の焼成体の組成、密度、機械的強度、電気比抵抗およびコークスの X 線パラメータの変化について報告した^{2,3)}。その結果、ホウ素の置換型固溶限界量は、炭化ホウ素添加量が 10 wt% 以内の範囲では 1~2 wt% であること、コークスの黒鉛化は添加量 5~10 wt% で最も促進され、添加量がこれより多くなると黒鉛化は逆に低

* 工業技術院九州工業技術試験所：〒841 佐賀県鳥栖市宿町

下することを見出し、この黒鉛化度の低下はホウ素が置換型に加えて、侵入型としてもコークス中に固溶することによるものと推定した。

以上の報告は、ホットプレス圧力がすべて 200 kg/cm^2 の一定圧力下の場合であり、ホットプレス圧力が変化すれば、当然、焼成体への諸特性およびコークスの黒鉛化度も変わってくることが予想された。

そこで、著者ら⁴⁾はホットプレス圧力の影響を調べるため、三酸化ホウ素を $9.1 \text{ wt}\%$ (ホウ素量としては $2.8 \text{ wt}\%$) 添加したコークスについて、圧力が 70 kg/cm^2 から 400 kg/cm^2 の範囲で実験した結果、圧力の増大とともに焼成体のかさ密度および強度は著しく増加するが、コークスの X 線パラメータには圧力はほとんど影響をおよぼさない結果を得た。

しかしながら、上記のホットプレス圧力の効果に関する実験では、三酸化ホウ素の添加量は $9.1 \text{ wt}\%$ 、ホウ素としては $2.8 \text{ wt}\%$ であり、焼成中に黒鉛ダイス中へ逃げる量などを考慮すると、置換型固溶限界量に十分達していないことが考えられた。また、添加剤として三酸化ホウ素を用いた場合、ガスの発生があるために、その添加量は $10 \text{ wt}\%$ 前後が安全の面から限界と考えられる。

そこで、今回、炭化ホウ素を用い、十分に置換型固溶限界量をこえる量、すなわち、 $4.8 \sim 16.7 \text{ wt}\%$ の範囲 (ホウ素量としては $3.8 \sim 13.1 \text{ wt}\%$) の場合について、ホットプレス圧力を 20 kg/cm^2 から 400 kg/cm^2 の範囲で変え、得られる焼成体の諸特性およびコークスの黒鉛化性におよぼすホットプレス圧力の効果について実験を行ったので報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料調製

実験に供したコークス原料は、仮焼ピッチコークス (日鉄化学工業 (株) 製) で、これを $149 \mu\text{m}$ 以下に粉碎し、この 50 g ずつをさらに細かい機で約 40 分間粉碎した粒子径の大部分が $50 \mu\text{m}$ 以下の微粉末である。添加する炭化ホウ素粉末としては、粒径 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の市販の微粉末 (電気化学 (株) 製) を使用した。添加はコークス粉末 100 に対し炭化ホウ素 5 、 10 および 20 の重量比 (炭化ホウ素添加量は、それぞれ、 4.8 、 9.1 および $16.7 \text{ wt}\%$ 、また、ホウ素量としては 3.8 、 7.1 および $13.1 \text{ wt}\%$ となる) で混合し、それぞれの総量 60 g をさらに細かい機で 30 分間混合粉碎したものを実験試料とした。また、比較のため、無添加のコークス粉末 60 g を同様に細かい機で粉碎し、実験に供した。

2.2 実験方法

実験装置としては、既報¹⁾に示した高周波誘導加熱方

式のホットプレス装置 (富士電波工業 (株) 製) を、発熱体としては外径 100 mm 、内径 30 mm 、高さ 100 mm の円筒形黒鉛モールドを用いた。ホットプレス圧力は $20 \sim 400 \text{ kg/cm}^2$ の範囲の 5 点とした。昇温は各実験とも同一軌跡をたどるよう電圧調整によりコントロールした。測温は光高温計により、黒鉛モールド壁をプリズムを通して行った。各試料とも、 2200°C で 60 分間保持した後、電源を切り、室温まで冷却した。冷却した黒鉛モールド中より焼成体を取り出し、各物性の測定を行った。

2.3 焼成体の物性測定

1) 密度

焼成体のかさ密度はマイクロメータおよびノギスによる焼成体の実測体積とその重量から求めた。焼成体の相対密度としては、かさ密度の焼成体の理論密度に対する百分率の値であらわした。焼成体の理論密度を求める場合、炭化ホウ素の密度を 2.52 g/cm^3 とし、コークスの密度としては、各焼成体試料の X 線回折より求めたコークスの格子定数から計算した X 線密度をそれぞれの場合に応じて用いた。また、コークスと炭化ホウ素の混合比は、実験前後において変化しないものと仮定した。実際には、炭化ホウ素中のホウ素がコークス中に固溶する現象があり、その量は $1 \sim 2 \text{ wt}\%$ 前後、また、焼成中にモールド中ににげるホウ素量は $1 \sim 2 \text{ wt}\%$ 前後と推定されているが³⁾、ホウ素と炭素の原子量が近似していることおよびモールド中等へにげる量が少ないことから相対密度の変化を論じる場合には、著しい影響がないものと考えた。

2) 曲げ強度、弾性率および破断面観察

曲げ強度は、焼成体より長手方向が焼成時の加圧方向と垂直となる長方形試片を切り出し、サンドペーパー (1000 番) にて表面を研磨した約 $25 (l) \times 8 (w) \times 5 (t) \text{ mm}$ の試片を作成して、支点間 20 mm の 3 点支持法により、室温条件で加圧面と平行な試験片面に荷重を加えて測定した。荷重速度は 1.0 mm/min とした。測定は同一実験条件につき、それぞれ 2 試料おこなった。また、弾性率は曲げ強度測定時得られる荷重-変位曲線より求めた。

また、破断された試片について、光学顕微鏡によりホットプレス方向に平行な面の破断形態を観察した。

3) 電気比抵抗

電気比抵抗は、定電流電位差法 (4 端子法) により、曲げ試験用試片の長手方向の抵抗値を測定した。端子間距離は約 9 mm とし、電流は 0.40 A とした。測定試料数は同一条件について 2 試料とした。また、各試料の電気比抵抗値としては、同一試片の各 4 面についてそれぞれ 6 回ずつ測定し、相加平均した値を用いた。

4) X線回折

焼成体中のコークスの $d_{(002)}$ 値, $d_{(110)}$ 値, 見掛けの結晶子の大きさ $L_{c(004)}$ および $L_{c(112)}$ を学振法に準じて測定した。測定は粉末X線回折装置により, $\text{CuK}\alpha$ 線, 黒鉛モノクロメータおよびシンチレーション計数管使用の条件でおこなった。

5) 空気酸化および湿式酸化

各ホットプレス圧力下で得られた焼成体より, 約 $10 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ の試片を切り出し, それをさらにサンドペーパー(1000番)で研磨したものを空気酸化および湿式酸化試験用試片とした。空気酸化試験はつば型電気炉を用いて, 試片のはいったアルミナるつぼを, 空气中, 800°C で一定時間放置することによりおこなった。また, 湿式酸化試験は, 硫酸と硝酸の混酸(混合比 9:1)に室温中で一定時間試験片をどぶづけにしておこなった。試験後, 形態観察を行い, 試験前と比較することにより, それぞれの耐酸化性を調べた。同時に, 市販の炭素材“A”(大和田カーボン工業(株)製, OT-5200)および“B”(東洋炭素(株)製, IG-11)についても同様な実験を行い, 本焼成体試料との比較を行った。なお, 空気酸化試験は, 試験毎の対空気接触の度合の相違をふせぐために, 本焼成体試料と比較用市販炭素材試片を同一アルミナるつぼに入れて, 一度に行った。

3. 結果および考察

3.1 かさ密度および相対密度

ホットプレス圧力の変化にともなう各焼成体のかさ密度および相対密度の変化を Fig.1 および Fig.2 に示す。図からわかるように, 圧力が増加するにしたがって, 各試料ともかさ密度および相対密度は増加する。とくに圧力

Fig. 1 Changes of bulk density of the compacts hot-pressed at 2200°C with hot-pressing pressure.

- : no addition,
- : 4.8 wt% boron carbide addition,
- ▲ : 9.1 wt% boron carbide addition,
- △ : 16.7 wt% boron carbide addition

Fig. 2 Changes of relative density of the compacts hot-pressed at 2200°C with hot-pressing pressure.

- : no addition,
- : 4.8 wt% boron carbide addition,
- ▲ : 9.1 wt% boron carbide addition,
- △ : 16.7 wt% boron carbide addition

が 200 kg/cm^2 までの増加が著しい。圧力が 200 kg/cm^2 以下では炭化ホウ素添加量による差があらわれており, 添加量が多いほど高密度化している。圧力が 300 kg/cm^2 以上では相対密度は $95 \sim 96\%$ のほぼ一定の値となった。一方, コークス単味の場合も同様に圧力の増加とともに焼成体の密度は増加するが, その絶対値は全体にかなり低く, 圧力 400 kg/cm^2 でも相対密度は約 85% にとどまった。

3.2 曲げ強度, 弾性率および破断面観察

ホットプレス圧力と各焼成体の曲げ強度の関係を Fig. 3 に示す。炭化ホウ素添加焼成体では, 圧力が増加するほど曲げ強度も大きくなり, その傾向は添加量が多い試料ほど著しい。すなわち, $4.8 \text{ wt}\%$ および $9.1 \text{ wt}\%$ 添加の場合には, 圧力の増加とともにほぼ直線的に曲げ強度も増加し, 圧力 400 kg/cm^2 ではそれぞれ約 900 kg/cm^2

Fig. 3 Changes of bending strength of the compacts hot-pressed at 2200°C with hot-pressing pressure.

- : no addition,
- : 4.8 wt% boron carbide addition,
- ▲ : 9.1 wt% boron carbide addition,
- △ : 16.7 wt% boron carbide addition

および約 1200 kg/cm^2 の値を示す。また、 $16.7 \text{ wt\%}$ 添加の場合には、圧力 300 kg/cm^2 までは圧力の増加とともに曲げ強度も急激に増加し、それ以上の圧力では約 1400 kg/cm^2 のほぼ一定の値を示した。一方、無添加試料では圧力を増加しても強度のある焼成体は得られなかった。

Fig.4 に荷重-変位曲線から求めた、ホットプレス圧力の変化に伴う弾性率の変化を示す。弾性率の挙動は曲げ強度の挙動に非常に類似している。すなわち、添加量 $4.8 \text{ wt\%}$ および $9.1 \text{ wt\%}$ の場合には、ほぼ同一の傾向にあり、圧力とともに直線的に増大し、圧力 400 kg/cm^2 で、約 $700 \sim 800 \text{ kg/mm}^2$ の値を示した。 $16.7 \text{ wt\%}$ 添加の場合には、圧力 200 kg/cm^2 までは急激に上昇し、 300 kg/cm^2 以上では約 1200 kg/mm^2 のほぼ一定の値を示した。

次に、破断部分の組織写真例を Fig.5 に示す。写真の中央の黒色部分は破断空間であり、この部分で試片が左右に分離したことを示している。いずれの試料においても、左右の破断面の凹凸は非常によく対応がついた。Fig.5-a, b および c において、凸部に存在するコークス粒 C に対し、その対面である矢印で示した凹部にはコークス粒 C が抜けたと考えられるくぼみが存在するだけで、コークス粒 C と同一粒であったと考えられるコークス粒片は観察されない。このような現象は随所で観察される。また、Fig.5-c では、破断時に発生したと思われるき裂がコークス粒にぶつかっ

Fig. 4 Changes of Young's modulus of the compacts hot-pressed at 2200°C with hot-pressing pressure.

- : no addition,
- : $4.8 \text{ wt\%}$ boron carbide addition,
- ▲ : $9.1 \text{ wt\%}$ boron carbide addition,
- △ : $16.7 \text{ wt\%}$ boron carbide addition

Fig. 5 Microphotographs of the fractured part of the compacts hot-pressed at 2200°C with hot-pressing pressure.

- (a) $4.8 \text{ wt\%}$ boron carbide addition, 300 kg/cm^2 ,
- (b) $9.1 \text{ wt\%}$ boron carbide addition, 300 kg/cm^2 ,
- (c) $16.7 \text{ wt\%}$ boron carbide addition, 400 kg/cm^2 ,
- (d) $9.1 \text{ wt\%}$ boron carbide addition, 100 kg/cm^2 .

F.G.: gap formed by fracture.

C: coke, B₄C: boron carbide.

てとまっているのが観察される。このようなことから、破断はいずれもコークス粒の境界面に沿って進行したと考えられる。Fig.5-d において、矢印で示した二つのコークス粒は、偏光顕微鏡観察結果から、ともに C 面は破断方向と平行であり、かつ対応がつくところから同一粒と考えられる。このようにたまたま C 面が破断方向に平行なコークス粒が存在すると層面を分離した形で破断したところも観察された。

3.3 電気比抵抗

ホットプレス圧力と各焼成体の電気比抵抗との関係を Fig.6 に示す。炭化ホウ素添加焼成体は、いずれも圧力が 100 kg/cm^2 までは急激に電気比抵抗が減少し、それ以上の圧力では圧力の増加とともに徐々に低い値を示すようになる。添加量の多少による電気比抵抗値の差は余りみられない。圧力が 400 kg/cm^2 の場合には、約 $0.5 \sim 0.6 \times 10^{-3} \text{ ohm-cm}$ の値を示すが、この値は従来の市販

Fig. 6 Changes of electrical resistivity of the compacts hot-pressed at 2200°C with hot-pressing pressure.

- : no addition,
- : 4.8 wt% boron carbide addition,
- ▲ : 9.1 wt% boron carbide addition,
- △ : 16.7 wt% boron carbide addition

の人造黒鉛材の電気比抵抗と比較して最小の部類に属する。一方、無添加試料においても圧力の増大とともに電気比抵抗値は減少するが、全体にその値は高く、400 kg/cm²の場合でも、 $2\sim 3 \times 10^{-3}$ ohm-cmの値であった。

3.4 X線回折

ホットプレス圧力とコークスの $d_{(002)}$ および $L_{c(004)}$ の関係をFig.7およびFig.8に示す。 $d_{(002)}$ 値は、圧力が20 kg/cm²と低い場合、添加量によらずほぼ約3.358 Å

Fig. 7 Changes of $d_{(002)}$ spacing of coke with hot-pressing pressure.

- : no addition,
- : 4.8 wt% boron carbide addition,
- ▲ : 9.1 wt% boron carbide addition,
- △ : 16.7 wt% boron carbide addition

Fig. 8 Changes of apparent crystallite size, $L_{c(004)}$, of coke with hot-pressing pressure.

- : no addition,
- : 4.8 wt% boron carbide addition,
- ▲ : 9.1 wt% boron carbide addition,
- △ : 16.7 wt% boron carbide addition

であるが、圧力の増加とともにその値は少しずつ増大し、400 kg/cm²では約3.362 Åを示した。一方、無添加の場合には、 $d_{(002)}$ の値にばらつきが認められるが、圧力に依存せず、3.38~3.39 Åの間でほぼ一定とみてもよいと思われる。見掛けの結晶子の大きさ、 $L_{c(004)}$ は、無添加の場合には圧力に関係なくほぼ200 Åと一定であるが、炭化ホウ素添加の場合には、20 kg/cm²の約400~500 Åから400 kg/cm²での300~400 Åと、圧力の増大とともに見掛けの結晶子の大きさが次第に減少している傾向が認められる。

ホットプレス圧力とコークスの $d_{(110)}$ の関係をFig.9に示す。 $d_{(110)}$ 値は、無添加および炭化ホウ素添加試料ともに、圧力に依存せず、それぞれ約1.230および1.232 Åのほぼ一定の値を示す。

三次元黒鉛構造の規則性の度合を示す(112)回折線の

Fig. 9 Changes of $d_{(110)}$ spacing of coke with hot-pressing pressure.

- : no addition,
- : 4.8 wt% boron carbide addition,
- ▲ : 9.1 wt% boron carbide addition,
- △ : 16.7 wt% boron carbide addition

変化の例をFig.10に、また、 $L_{c(112)}$ の変化をFig.11に示す。炭化ホウ素を添加したコークスの(112)回折線は圧力の増加とともにその強度は弱く、かつブロードになり、 $L_{c(112)}$ も圧力の増加とともに次第に減少している。このことは炭化ホウ素を添加した焼成体においては、ホットプレス圧力が増加するとコークスの黒鉛構造の規則性が低下することを示している。

Fig. 10 Changes of (112) diffraction profiles of coke with 9.1 wt% boron carbide in the original with hot-pressing pressure.

Fig. 11 Changes of apparent crystallite size, $L_{c(112)}$, of coke with hot-pressing pressure.

- : no addition,
- : 4.8 wt% boron carbide addition,
- ▲ : 9.1 wt% boron carbide addition,
- △ : 16.7 wt% boron carbide addition

3.5 空気酸化および湿式酸化

4.8 wt%炭化ホウ素焼成体および市販の黒鉛材の空気酸化および湿式酸化試験結果をFig.12および13に示す。なお、Fig.13において、粉末化したものは除いてある。

空気酸化試験において、市販品Aの場合には0.5時間後にすでに酸化により表面に穴が生じ、その穴の数は試験時間が長くなるにしたがって増加し、3時間後には試

片は原形をとどめないほど小さくなっている。市販品Bの場合にはAのように穴は生じないが、すでに0.5時間後から表面が粉末状化しはじめ、3時間後には原形をとどめないほど粉末状に変化した。一方、炭化ホウ素添加焼成体では、3時間後でも表面が若干荒れる程度で、十分に原形をとどめている。この表面の荒れは、加圧力が大きいほど少なかった。無添加の場合には、ほとんど原形をとどめないほど酸化により粉末状化した。

湿式酸化試験において、市販品AおよびBは、5分後にはすでに膨潤しはじめ、30分後には、試験前の2倍以上の体積に膨れている。一方、炭化ホウ素添加焼成体の場合には、20 kg/cm²のものも除いて、表面は若干荒れているものの、30分後においてもいずれも原形をとどめており、かつ、市販品の様に膨潤等の現象は観察されない。また、表面の荒れは、炭化ホウ素の添加量が多いほど少なかった。

以上の実験結果から、炭化ホウ素をコークス粉末に添加して2200℃で加圧焼成すると、無添加の場合に比較してち密化および黒鉛化が進行するが、ホットプレス圧力を大きくするとそのち密化と焼結を著しく進行させ、一方では黒鉛化をやや低下させることが判った。すなわち、ち密化についてみると、無添加の場合には圧力が400 kg/cm²でも相対密度85%、曲げ強度が150~200 kg/cm²であるのに対し、炭化ホウ素添加の場合には圧力の増大とともにち密化は著しく進行し、400 kg/cm²では相対密度95~96%、曲げ強度800~1500 kg/cm²の焼成体を得られた。しかし、黒鉛化についてみた場合、無添加にくらべて著しく進行するが、圧力の増大とともに $d_{(002)}$ は20 kg/cm²の3.358 Åから400 kg/cm²の3.362 Åと次第に増大し、これとともにみかけの結晶子の大きさは次第に減少し、(112)回折線はブロード化し、強度は弱くなり黒鉛構造の規則性は低下する傾向を示した。

ホウ素原子が黒鉛構造中へ置換固溶することはすでに知られており、置換固溶によって黒鉛の $d_{(002)}$ 値は減少し、 $d_{(110)}$ 値は増加し、見掛けの結晶子の大きさは増大する^{5,6,7,8}。さきに筆者らの実験で炭化ホウ素を添加したコークスの加圧焼成においても同様な現象が認められ、その置換型固溶限界量は2200℃で2 wt%前後と推定した^{2,3}。また、その場合、添加するホウ素量が多くなり、置換型固溶限界量を十分に越えたホウ素量(約4 wt%以上、炭化ホウ素として約5 wt%以上)が存在すると、 $d_{(110)}$ 値は変化しないが、 $d_{(002)}$ 値は増大し、見掛けの結晶子の大きさは減少した。これはMarinkovic⁹が報告したように、置換型に加えて侵入型としてホウ素が固溶するためであると考えた。

さきに筆者ら⁴⁾は、ホットプレス圧力の影響を、三酸

Fig. 12 Photographs of the compacts hot-pressed under different pressure at 2200°C with 4.8 wt% boron carbide addition and the conventional graphites before and after testing for air oxidation resistance at 800°C.

Fig. 13 Photographs of the compacts hot-pressed under different pressure at 2200°C with 4.8 wt% boron carbide addition and the conventional graphites before and after testing for resistance against mixed acid ($H_2SO_4:HNO_3=9.1$) at room temperature.

化ホウ素を 10 wt% (ホウ素量として約 2.8 wt%) 添加したコークスについて実験し、圧力の増大とともに焼成体の密度および強度は著しく増加するが、コークスの X 線パラメータはほとんど変化しないという本実験と異なる結果を得た。その理由としては次の様に考えた。

前報の実験の場合、添加したホウ素量は約 2.8 wt% であり、置換型固溶のみが起ると考えられる領域である。その置換型固溶量が 400 kg/cm² 程度の圧力では影響されないために、前実験において、圧力を増大させてもコークスの X 線パラメータに変化があらわれなかったと推定される。

一方、本実験の場合、添加したホウ素量は 3.8~13.1 wt% であり、十分に侵入型固溶も起ると考えられる領域である。また、圧力の増大にともなって、 $d_{(110)}$ 値は変化しないにもかかわらず、 $d_{(002)}$ 値の増大および L_c の減少するという現象は、侵入型固溶による X 線のパラメータの変化の現象に酷似する。これらのことから、本実験においては、ホットプレス圧力の増加にともなって侵入型固溶量が増加し、層間距離の増大、見掛けの結晶子の大きさの減少および三次元黒鉛構造の規則性の低下の現象をもたらしたものと考えられる。

焼結の効果については、すでに報告^{1,2,3)}したとおり、とくに 2000 °C 以上で炭化ホウ素中のホウ素のコークス中への拡散が著しく進行し、黒鉛化を促進し、同時に焼結も進行させるが、本実験において、圧力の増加とともに焼成体の密度と強度が増大したのは、圧力が高いほどコークス粒と炭化ホウ素粒あるいはコークス粒同士の粒境界接触面積が増大し、気孔量が少なくなると同時に境界間の原子移動がより促進されて、粒子間の焼

結が進行したものと考えられる。400 kg/cm²の圧力下では曲げ強度約800~1500 kg/cm²の焼成体が得られたが、破断面をみると粒界破断が大部分であり、焼結をさらに進行させることにより、さらに材料強度を上げるとは可能と推定される。

また、炭化ホウ素を添加して得られた焼成体は、従来の市販の炭素、黒鉛材と比較して著しく空気酸化抵抗および湿式酸化抵抗(耐薬品性)があり、この特性は高い圧力下で得た焼成体ほど良好である。その理由としては、ち密化および黒鉛化が進行したこと他に、コークス中のホウ素の固溶および炭化ホウ素が共存することなどが考えられるが、このホウ素の固溶や炭化ホウ素の共存が、何故、耐空気酸化性や耐薬品性にすぐれた特性につながるのかは今後の問題である。

4. ま と め

炭化ホウ素を4.8~16.7 wt%の範囲で添加したコークス粉末を加圧下で2200℃の熱処理を60分間行い、その加圧力が得られた焼成体の諸物性におよぼす影響を検討し、次の結果を得た。

1) 無添加の場合には圧力が400 kg/cm²でも相対密度約85%, 曲げ強度150~200 kg/cm²であるのに対し、炭化ホウ素添加の場合には圧力の増加とともにち密化は著しく進行し、400 kg/cm²では相対密度95~96%, 曲

げ強度800~1500 kg/cm², 電気比抵抗 $0.5\sim0.6\times10^{-8}$ ohm-cmの焼成体が得られた。

2) 炭化ホウ素添加コークスは無添加にくらべて黒鉛化が著しく進行するが、いずれの添加量の場合にも、圧力の増加とともに $d_{(002)}$ 値は20 kg/cm²の3.358 Åから400 kg/cm²の3.362 Åと次第に増加し、これとともに見掛けの結晶子の大きさは減少し、三次元黒鉛構造の規則性は低下する傾向を示した。

3) 炭化ホウ素添加焼成体は、市販の黒鉛材にくらべて著しく空気酸化抵抗および湿式酸化抵抗(耐薬品性)があり、この特性は高い圧力下で得た焼成体ほど、また、炭化ホウ素の添加量が多い焼成体ほど良好であった。

文 献

- 1) 宮崎, 小林, 本田, 炭素, **1977** [No.91] 121
- 2) 宮崎, 萩尾, 小林, 窯協, **86**, 618(1978)
- 3) K. Miyazaki, T. Hagio and K. Kobayashi, *J. Mater. Sci.* **16**, 752 (1981)
- 4) 萩尾, 宮崎, 小林, 炭素, **1978** [No.94] 100
- 5) F. Tombrel, *Rev. Hautes Tempér et Réfract.* **t3**, 79 (1966)
- 6) W. V. Kotlensky, *Carbon* **5**, 409 (1967)
- 7) C. E. Lowell, *J. Am. Ceram. Soc.* **50**, 142 (1967)
- 8) S. Marinkovic, C. Suznjevic and I. Dezarov, *Carbon* **7**, 185 (1969)