三酸化ホウ素または炭化ホウ素を添加した コークス粉末を原料とする黒鉛材料の高温 曲げ強度

宮崎 憲治*・小林 和夫*

(昭和 58 年 7 月 22 日受理)

High Temperature Bending Strength of Polycrystalline Graphite Prepared from Calcined Pitch Coke Powder with an Additive of Boron Trioxide or Boron Carbide

Kenji Miyazaki and Kazuo Kobayashi

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

Bending strength from room temperature to 2500°C was measured for three kinds of boron-doped polycrystalline graphites which were prepared from calcined pitch coke by hot-pressing at 2200°C under a pressure of 19.6MPa (200 kg/cm²) or 39.2MPa (400 kg/cm²) with a sintering aid, boron trioxide or boron carbide. Temperature dependence of their strength was compared with that for some conventional graphite samples.

Strength of boron-doped samples increased with increasing temperature up to 2000°C and began to decrease at about 2000°C. However, some of them recovered their strength above about 2300°C. On the other hand, the conventional graphite samples showed monotonous increase in strength up to 2500°C. Though plastic deformation was observed in all samples above 2000°C, the plasticity seemed to be much more pronounced in the boron-doped hot-pressed samples.

It was considered that the strength of boron-doped hot-pressed samples above 2000°C was closely related to the diffusion of boron into coke grains and the melt of residual boron carbide among the grains.

1. 緒 言

黒鉛材料は耐熱性に優れ、しかもその機械的強度は一般の高温材料と異なり約 2500°C までは温度の上昇とともに増加する^{1~5)}。黒鉛材料はこのような長所を有しているところから、高温構造材として高温下で使用されることが多い。

著者らは先に、仮焼ピッチコークス粉末に三酸化ホウ素または炭化ホウ素を少量添加し、これを 19.6MPa (200 kg/cm²) 以上の加圧下で、2200°C の加圧焼成をするとかさ密度 2.0 g/cm³ 以上の高密度黒鉛焼結体を製造し得ることを報告した^{6~8)}。その中で、室温における機械的強度についてはすでに明らかにした。この方法により製造した高密度黒鉛焼結体も、その高温構造材として

の使用可能温度範囲を明確にする上において、高温下での機械的強度特性を明らかにしておく必要がある。そこで、今回、三酸化ホウ素または炭化ホウ素を少量添加した仮焼ピッチコークス粉末を原料とする高密度黒鉛焼結体の高温下での曲げ強度を測定したので、その結果について報告する。また、比較のため、市販の黒鉛材料についても同一条件下での曲げ強度を測定したので、その結果も合せて報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料および測定試験片の作製

三酸化ホウ素添加黒鉛焼結体および炭化ホウ素添加黒鉛焼結体は仮焼ピッチコークス(日鉄化学製)の微粉末(粒度; <149 μm)に三酸化ホウ素微粉末(片山化学工業製, 純度; 99.9%)を 10 wt% または炭化ホウ素粉末(電

* 九州工業技術試験所: 〒841 佐賀県鳥栖市宿町

気化学製、粒度; $1\sim 2\ \mu\text{m}$)を5 wt%添加し、それを19.6 MPa ($200\ \text{kg}/\text{cm}^2$)または39.2 MPa ($400\ \text{kg}/\text{cm}^2$)の一定加圧下で、 2200°C で60分間保持することにより作製した(以後、19.6 MPa ($200\ \text{kg}/\text{cm}^2$)の加圧下で作製した三酸化ホウ素添加黒鉛焼結体をBPC-1、炭化ホウ素添加黒鉛焼結体をBPC-2、また39.2 MPa ($400\ \text{kg}/\text{cm}^2$)の加圧下で作製した炭化ホウ素添加黒鉛焼結体をBPC-3と記す)。作製に用いた装置は既報^{7,8)}と同じ黒鉛モールドを発熱体とする高周波誘導加熱方式の加圧焼成装置(富士電波工業製)である。

比較のために測定に供した市販の黒鉛材料は、高密度

Table 1 Properties of samples at room temperature.

Sample	Bulk Density (g/cm^3)	$d(002)$ ($\text{\AA}$)	Bending Strength (MN/m^2)	Electrical Resistivity ($\times 10^{-3}\ \text{ohm}\cdot\text{cm}$)	Sample Orientation
BPC.1	2.00-2.05	3.357	19.1 ~ 21.1	0.77 ~ 1.05	"//"
			12.6 ~ 13.5	2.11 ~ 2.36	"⊥"
BPC.2	2.00-2.02	3.361	20.4 ~ 23.3	1.05 ~ 1.13	"//"
			9.8 ~ 13.7	2.30 ~ 2.40	"⊥"
BPC.3	2.14-2.17	3.363	75.3 ~ 101.0	0.55 ~ 0.61	"//"
			33.4 ~ 44.1	1.36 ~ 1.42	"⊥"
A	1.65-1.75	3.363	27.2 ~ 35.2	0.73 ~ 0.82	"//"
			17.9 ~ 24.3	1.00 ~ 1.23	"⊥"
B	1.79-1.83	3.356	22.2 ~ 31.4	0.39 ~ 0.66	"//"
			16.2 ~ 19.5	0.70 ~ 0.78	"⊥"
C	1.73-1.78	3.367	36.1 ~ 39.5	1.10 ~ 1.16	—
			36.6 ~ 39.1	1.15 ~ 1.17	—
D	1.97-2.02	3.373	105.6 ~ 107.5	1.11 ~ 1.14	"//"

BPC 1; the polycrystalline graphite prepared from calcined pitch coke powder with 10 wt% boron trioxide at 2200°C under 19.6 MPa ($200\ \text{kg}/\text{cm}^2$).

BPC 2; the polycrystalline graphite prepared from calcined pitch coke powder with 5 wt% boron carbide at 2200°C under 19.6 MPa ($200\ \text{kg}/\text{cm}^2$).

BPC 3; the polycrystalline graphite prepared from calcined pitch coke powder with 5 wt% boron carbide at 2200°C under 39.2 MPa ($400\ \text{kg}/\text{cm}^2$).

A ; conventional graphite sample (Owada Carbon Co Ltd, OT-5200, Extrusion)

B ; conventional graphite sample (Nippon Carbon Co Ltd, Coarse grain graphite, Extrusion)

C ; conventional graphite sample (Toyo Tanso Co Ltd, IG-11, Isostatic press)

D ; conventional graphite sample (Tohoku Kyowa Carbon Co Ltd, MF 306-3, Molding)

黒鉛材料(大和田カーボン工業製, OT-5200, 押し出し成形品, 以後市販品Aと記す), 粗粒配合電極用黒鉛材料(日本カーボン製, 押し出し成形品, 以後市販品Bと記す), 等方性高密度黒鉛材料(東洋炭素, IG-11, 静水圧成形品, 以後市販品Cと記す)および高密度高強度黒鉛材料(東北協和カーボン製, MF-306-3, モールド成形品, 以後市販品Dと記す)の4種類である。

上述の合計7種類の試料のかさ密度, $d_{(002)}$ 値, 電気比抵抗値および3点曲げ強度等の室温での諸特性はTable 1に示す通りである。高温曲げ強度測定用試験片はこれら7種類の試料から、粒の配向方向に対し、長軸方向が平行となる試験片("//")および垂直となる試験片("⊥")の2種類作製した。試験片の大きさは約 $8\text{w} \times 5\text{t} \times 25\text{l}$ mmとし、表面はサンドペーパー(1000番)で研磨した。

2.2 高温強度の測定法

高温下での3点曲げ強度は、Fig. 1に示す高温強度試験機(島津製作所製, 最高温度 2500°C)を用いて測定した。

本装置は、最高 2500°C まで測定できるように、負荷ロッドおよび治具は炭素材料(東芝セラミックス製, セラファイト)により構成されている。破壊強度の測定は各目的温度で5分間保持した後、クロスヘッドを1.0

Fig. 1 The testing apparatus.

- (1) Upper Loading Rod (Graphite),
- (2) Insulator (Graphite),
- (3) Heater (Graphite),
- (4) Upper Loading Anvil (Graphite),
- (5) Sample, (6) Measurement Point of Temperature by Pyroscopy,
- (7) Thermocouple,
- (8) Lower Loading Anvil, (Graphite),
- (9) Lower Loading Rod (Graphite),
- (10) Insulator (Graphite), (11) Electrode.

mm/minの速度で移動し、試験片の長軸方向に垂直に荷重を加えて行った。測定温度範囲は室温から2500℃までとし、1000℃までの温度は、試験片から2~3mmはなれた箇所を40~20%白金・ロジウム熱電対により、それ以上の温度は、試験片自身をパイロスコープにより測定した。雰囲気は、高純度アルゴンガスであり、その圧力は40.0~50.7 kPa (300~380 Torr)とした。

本装置は、高真空中でも測定可能のように炉体が密閉されている。その為に、クロスヘッドを動かした際に、負荷ロッドと真空用のシール材との間に摩擦抵抗が発生し、その値が記録紙にはFig. 2のごとく、荷重(F)として表示される。この摩擦抵抗による荷重値は、クロスヘッドの始動直後に増加するが、1.0 mm/minの一定速度でクロスヘッドを動かすと、1~2分後にはほぼ一定の値を示すようになる。そこで、本実験において、強度の測定はこの摩擦抵抗が一定となる範囲で行い、真の破壊荷重値(P)は、記録紙上に示される見掛けの破壊荷重値から、この摩擦抵抗値(F)を差し引いて求めた。したがって、目的温度で、試験片の破壊までに要した時間は7~8分である。また、本実験で用いた曲げ治具部が炭素材料でできているところから、高温での試験時に治具自身も変形し、その変形量が試験時に得られる荷重-変位曲線の変位量に反映することが考えられたが、試験後に治具部の形状を観察した結果では、市販品Dの場合を除いて、試験片が接触していた痕跡がある程度で、凹凸などの形状変化はほとんど認められなかった。一方、破壊荷重値が大きく治具部に変形が認められた市販品Dの場合でも、その変形量は最大0.1 mm程度であり、試験時に得られる荷重-変位曲線におけるその変位量に比べれば非常に小さな値であった。このことから、荷重-変位曲線の形状などを論じる場合には、治具部の変形は大きな影響を及ぼさないものと考えた。なお、測定試験片数は同一実験条件について、2個とした。

Fig. 2 Schematic curve for the relationship between load and deflection.

P ; load used for fracture of samples.

F ; frictional resistance between loading rod and O ring for sealing.

さらに、曲げ強度測定後の試験片の破断面を、走査型電子顕微鏡により観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 高温曲げ強度

Fig. 3にBPC-1, 2, 3および市販品A, B, Dの長軸方向が粒の配向方向に平行な試験片(“//”)と市販品Cの温度変化にともなう3点曲げ強度の変化を示す。また、Fig. 4にBPC-1, 2および市販品A, Bの長軸方向が粒の配向方向に垂直な試験片(“⊥”)の温度変化にともなう3点曲げ強度の変化を示す。

市販の黒鉛材料の曲げ強度は、いずれも一般にいわれているように、温度の上昇とともに増加し、2500℃では室温の約1.5~2倍の値を示した。

Fig. 3 Bending strength of samples (“//”) as a function of temperature.

○; BPC 1, ●; BPC 2, △; BPC 3, ▲; sample A, ×; sample B, □; sample C, ■; sample D.

Fig. 4 Bending strength of samples (“⊥”) as a function of temperature.

○; BPC 1, ●; BPC 2, ▲; sample A, ×; sample B.

一方、BPC-1, 2および3のいずれの場合も、室温から2000℃の範囲では、市販の黒鉛材料と同様に、温度の上昇とともに曲げ強度値も増加し、2000℃における強度値は室温における強度値の1.5~2倍であった。しかしながら、2000℃以上での曲げ強度の挙動は市販の黒鉛材料とは異なっていた。しかも同じBPC中でも、製造時の加圧力が19.6 MPa (200 kg/cm²)であったBPC-1 および 2と39.2 MPa (400 kg/cm²)であったBPC-3とは異なった挙動を示した。すなわち、BPC-1および2の曲げ強度は、2000~2250℃間では温度の上昇にともなって急激に低下し、2250~2500℃間では温度の上昇にともなって再び増加する傾向を示した。これに対し、BPC-3は製造時の加圧力の影響が大きくあられ、室温ではBPC-1 および 2に比べて著しく強度が大きく、温度の上昇にともなう強度の増加も大きかったが、2000~2500℃の範囲では、著しい強度低下を示し、BPC-1 および 2にみられた強度の再増加は示さない。

長軸方向が粒の配向方向に平行な試験片(“//”)と垂直な試験片(“⊥”)の曲げ強度をくらべると、全測定温度領域において、前者の方が大きな値を示したが、温度の上昇にともなう強度値の変化はよく類似した挙動を示した。

Fig. 5にBPC-1の1900~2300℃間での曲げ強度の変化を示す。この図から、BPC-1の曲げ強度は2000~2300℃間のある温度で急激に低下するのではなく、こ

Fig. 5 Bending strength of BPC-1 as a function of temperature in the range of 1900 to 2300°C.

Fig. 6 Load-deflection curves of the samples (“//”) as a function of temperature.

の温度領域で徐々に低下していることがわかる。

Fig. 6にBPCおよび市販の黒鉛材料の荷重-変位曲線の1例を示す。荷重-変位曲線は、いずれの試料の場合も2000℃以下ではほぼ直線関係であるが、それ以上の温度では直線関係になく、その直線関係からのずれは高温になるほど大きくなる傾向を示した。このことから、高温になるほど塑性変形が著しくなることが推定される。その傾向はBPC-1, 2, 3および市販品Dにおいて著しい。

3.2 破断面の組織観察

2000℃および2500℃で曲げ試験を行った後のBPC-2試験片の破断面の走査型電子顕微鏡写真をFig. 7に示す。コークス粒の配向方向に試験片の長軸方向が平行となる試験片(“//”)の2000℃における曲げ試験後の破断面はFig. 7(a)のごとく、凹凸のはげしい組織を示した。また、試験片の長軸方向がコークス粒の配向方向に垂直になる試験片(“⊥”)の2000℃における曲げ試験後の破断面はFig. 7(b)のごとく、平滑な面を有する組織を示

Fig. 7 Microstructure of the fracture surface of BPC 2.

(a) “//”, 2000°C, (b) “⊥”, 2000°C,
(c) “//”, 2500°C, (d) “⊥”, 2500°C.
G; graphite crystal.

した。この破断面組織の相違は全温度領域において観察された。また、2300°C以上の温度で破断した試験片にはFig. 7 (c)および(d)に示すように最大径約100 μmの黒鉛結晶(この結晶が黒鉛結晶であることは、その形状とX線マイクロアナライザーによる元素分析結果から推定した)の生成が組織中に観察された。

BPC-1 および 3 においてもほぼ同様な破断面組織が観察された。

市販の黒鉛材料の曲げ強度は、従来報告^{1~5)}されているように、2500°Cまでは温度の上昇とともに増加した。この温度の上昇とともに黒鉛材料の強度が増加する現象については、いくつかの報告がある。Mrozowski⁹⁾は黒鉛材料の製造時に、黒鉛結晶の熱膨張の異方性に起因したクラックができるが、これが高温では再び閉じるために高い強度値を示すとしている。Smith¹⁰⁾は高温ではクラックにおける応力集中の塑性変形による緩和や原子の表面拡散によるクラックの修復があると報告している。

BPC-1, 2 および 3 においても、2000°Cまでは温度の上昇とともに、その曲げ強度が増加する傾向が認められるが、この現象は市販の黒鉛材料において考えられた

機構と同様な機構によるものと推定される。

しかしながら、BPC-1, 2 および 3 は、製造温度が2200°Cであるにもかかわらず、2000°Cから2250°Cないし2300°Cの温度領域において、温度の上昇とともに曲げ強度値が徐々に減少する傾向を示した。この2000°C以上という温度領域は、三酸化ホウ素または炭化ホウ素中のホウ素がコークス粒中に拡散固溶し、その結果コークスの焼結黒鉛化が急激に進行し、焼結体のち密化も著しく進行する温度領域^{6~8)}と一致する。このことから、この温度領域における曲げ強度の低下は、コークス粒中のホウ素の拡散固溶(ホウ素原子の移動)と密接に関係していることが推定される。

2300~2500°Cにおいて破断したBPC-1, 2 および 3 の試験片では、破断面に大きな黒鉛結晶が観察される。三酸化ホウ素を添加した場合には、三酸化ホウ素とコークスが反応して炭化ホウ素を生成し、その生成した炭化ホウ素中のホウ素の一部は、コークス中に拡散固溶するが、一部は炭化ホウ素のままで残留する。炭化ホウ素を添加した場合も、その一部は炭化ホウ素のままで残留する。その残留量は1~2wt%である。この残留した炭化ホウ素の融点は2250°C(一般には2350°Cないし2450°C

と報告¹¹⁾されているが、本実験において、測定温度 2250℃で溶融した)であり、2300~2500℃の温度はその融点以上の温度であるところから、この温度領域で破断された試験片の破断面において観察される黒鉛結晶は、残留する炭化ホウ素によるいわゆる“溶融再析出機構¹²⁾”により生成したものと推定される。また、この温度領域で、BPC-1 および 2 の曲げ強度が温度の上昇とともに再び増加する傾向を示すのも、この炭化ホウ素の溶融と深い関係があるものと推定される。その機構としては、試験片の破断に至る過程で生じるき裂の先端に炭化ホウ素の液相ができ、その結果、応力の集中が緩和されるためと考えられる。一方、BPC-3 の場合にも、2300~2500℃において、液相による応力集中の緩和があったと考えられる。しかしながら、その曲げ強度値は、2300~2500℃においても温度の上昇とともに増加する傾向を示さない。これは、BPC-3 の場合には、2300℃以上における温度の上昇にともなう曲げ強度値の減少量がBPC-1 および 2 の場合に比べて著しく大きく、これに対して応力集中の緩和は、その曲げ強度値の減少挙動をかえるほどではなかったためと思われる。

試験片の破断面の組織観察によると、試験片の長軸方向がコークス粒の配向方向と平行な試験片(“//”)の破断面は凹凸がはげしく、垂直な試験片(“⊥”)は平滑な破断面を呈している。これは、前者においては粒界破壊を主とし、後者は、コークス粒の層面に沿って破壊した粒内破壊を主としているためと考えられる。このように、破断方向のちがいによる破断面の組織の相違が顕著なのは、焼結体中の粒配向が著しく進んでいることを示している。

4. ま と め

三酸化ホウ素を 10 wt% または炭化ホウ素を 5 wt% 添加した仮焼ピッチコークス粉末を 16.9 MPa (200 kg/cm²) または 39.2 MPa (400 kg/cm²) の加圧下で、2200℃の加圧焼成を 60 分間して得られる高密度黒鉛焼結体の室温~2500℃間での 3 点曲げ強度を測定した。また、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。さらに、比較のために 4 種類の市販の黒鉛材料についても同様の実験を行った。得られた結果は次の通りである。

市販の黒鉛材料の曲げ強度は、従来の報告と同様に、2500℃まで温度の上昇とともに増加した。

19.6 MPa (200 kg/cm²) の加圧下で製造した三酸化ホウ素添加黒鉛焼結体(BPC-1)、19.6 MPa (200 kg/cm²)

の加圧下で製造した炭化ホウ素添加黒鉛焼結体(BPC-2) および 39.2 MPa (400 kg/cm²) の加圧下で製造した炭化ホウ素添加黒鉛焼結体(BPC-3)の曲げ強度は、いずれも 2000℃までは温度の上昇にともなって増加したが、2000℃から 2250℃ないし 2300℃までの温度領域では温度の上昇にともなって逆に減少した。それ以上の温度では、BPC-3 の曲げ強度はさらに低下したが、BPC-1 および BPC-2 の曲げ強度は温度の上昇にともなって再び増加する傾向を示した。

BPC-1, 2, 3 および市販の黒鉛材料はいずれも 2000℃以上において塑性変形を示した。

2000℃から 2300℃までの温度領域における BPC-1, 2 および 3 の曲げ強度の温度の上昇にともなう低下は、コークス粒中へのホウ素の拡散固溶が関係していることが推定された。

2300℃以上の温度領域で、BPC-1, 2 および 3 の試験片の破断面には、100 μm にも達する大きな黒鉛結晶が観察され、この温度領域における曲げ強度の挙動には残留していた炭化ホウ素の溶融による液相の生成が関係していることが推定された。

BPC-1, 2 および 3 はコークス粒の配向が著しく、その破壊は、コークス粒の配向方向に垂直な方向からの荷重に対しては、粒界破壊を主とし、平行な方向からの荷重に対しては、コークス粒の層面に沿った粒内破壊を主としていることが明らかとなった。また、曲げ強度値は常に前者の方が大きな値を示した。

文 献

- 1) C. Malstrom, R. Keen and L. Green, Jr., *J. App. Phys.* **22**, (1951), 513.
- 2) S. Mizushima, *Proc. Fac. Engg. Keio Univ.* No. 16, (1952) 1.
- 3) R. J. Diefendorf, *Proc. 4th Conf. Carbon* (1960) p.483.
- 4) 稲垣, 武内, 山中, 野田, *工化* **66** (1963) 169.
- 5) 佐藤, 今村, 川又, 金, 大谷, *材料* **20** (1971) 75.
- 6) 小林, 松下, 小川, 本田, *炭素* **1975** [No.82] 118.
- 7) 宮崎, 小林, 本田, *炭素* **1977** [No.91] 121.
- 8) 宮崎, 萩尾, 小林, *窯協誌* **86** (1978) 618.
- 9) S. Mrozowski, *Proc. 1st and 2nd Conf. Carbon, Univ. Buffalo* (1956) p. 31.
- 10) M. C. Smith, *Carbon* **1**, (1964) 147.
- 11) 例えば, “理化学辞典”, 岩波書店(1964) p.817.
- 12) 大谷, *炭素* **1980** [No.102] 118.