電気用炭素製品製造に関する研究 (第 12 報)*

濃厚 NaOH 液電解における炭素陽極の消耗について

工業技術院大阪
工業技術試験所

市 瀬 元 吉・川 崎 政 一

Studies on Manufacture of electric Carbons XII.

Anodic consumption of carbon electrodes with 4-N NaOH.

Genkichi Ichinose and Masaichi Kawasaki

(Osaka Industrial Research Laboratory of Agency of Industrial Science and Technology)

To estimate electrolytic consumption of carbon anodes with 4N-NaOH solution, a method was devised using very small test pieces having their cross section of 5×5 mm². Current was kept constant (1.25 A) throughout the electrolysis for 30 minutes.

Anodic consumption of carbon electrodes decreased by development of their crystallites.

Eventually the consumption of a natural fibrous graphite had been estimated by this method. The value was 0.075 g/AH.

The quality of anodes were improved by reheating for 2 hours at 450°C in open air. Anodic consumption sometimes enormously diminished by this treatment.

緒 言

濃厚 NaOH 溶液を高電流密度の下に電解して炭素陽極類の酸化腐蝕消耗を観察測定した。その結果をここに報告する。

この試験のため考案した電解方法は極めて小形の試料があれば充分行い得るため、簡単に種々の実験室的試作品の試験に適し、また商品の場合にもそれを損傷することは極めて小部分で事足り、また天然黒鉛の如く、極めて小さい試片が辛じて採取可能なものの特性も知り得るのであつた。

炭素製品はその製造条件から極めて不均質なものである。しかも方向性を有している。これには多くの報告がある。¹⁾

いま電解板の 1 枚をとり、これを細かく切断してその各々につき特性を測定するとき、甚だしい相違を示すことに驚ろくのであるが、これ等の切片の特性と電解時の消耗との関係を知るためには小形の試片によつても試験が可能な方法を考案す

る必要があり、一度電解液に浸漬したものは他の特性が変化するため別個の試料について電解を行わねばならず益々小形の試料になり勝である。また方向性を有するため、試料をとる方向によつては極めて短かいもののみ採取し得る場合が起ることなどの困難に克つためからも本報の電解消耗試験方法を考案したのである。

本報にはこの方法によつて、炭素製品の処理条件を異にするものについて行つた結果を述べ、炭素陽極製造に対し参考に資せんとするものである。NaOH における消耗と、NaCl 電解において塩素発生による陽極の消耗とはその機構が同一ではないと思われ、前者の消耗量の少いものが直ちに後者の場合に用いて成績が良いと断定することは難いが、最近の我国の NaOH 製造用炭素陽極の品質が著しく向上し、短期間の実用状態ではその優劣が決し兼ねるに至つた今日、電解板の製造者及び使用者に何等かの寄与するものがあると思

* 日本学術振興会第 117 (電気用炭素材料) 委員会第 29 回 (1953 年 6 月)、同第 30 回 (1953 年 11 月) 及び日本ソーダ工業会技術委員会電極分科会 (1953 年 6 月及び 1954 年 1 月) において報告。

いここに報告する次第である。

試験方法

緒言の如く試片はごく小さいものを用いることを目的とするので形は小角柱とし(第1図A),長は適宜(通常 2~4 cm),厚及び巾はそれぞれ 0.50 cm とした。これを原体の必要な部分から切り出すのである。試片Aが辛じて挿入出来る細手のゴム管Bをとり,これにAを挿込み,先端を正確に 0.50 cm 露出させる。ゴム管Bは試片の他端より更に 4~5 cm 長く余るようにとり,これに水銀Cを少量流し込み,銅線をこれに浸して陽極とする。ゴム管Bがその摩擦で充分保持出来る程度の内径を有する木管Dを用いると陽極全体を保持するのに都合がよい。

Fig. 1

電解は 30 分で終了することにした。人造黒鉛類はこの電解時間では充分試験の続行が出来るが,特殊の素地のものでは短時間で崩壊し試験続行不可能のものもあつた。

電解後残つた試片を充分水洗して,重量一定になるまで乾燥した。一般にゴム管から露出して液に触れた所と,ゴム管に隠れた所とに劃然と境目が見え,電解を受けた所は四ッ目錐状に残るのが普通である。消耗の激しいものでは時に境目ははつきりとし残りながら,中心部にかけて深く抉れ込んで腐蝕している場合があつた。

消耗量は原重量と乾燥残存物の重量の差からアムペア時当りのグラム数で表はした。

この測定法の予備実験の際,適当な長さの試片

NaOH は 4-N とし,出来るだけ大形のピーカーをとり電解槽とする。攪拌は行わない。

電流は常に電解開始当初の 1.25 A (即ち 1 A/cm²)を保つてをく,従つて消耗が起るに従い陽極の表面積は減少して来るので電流密度は大になり益々消耗度を加えるようになる。即ち消耗の激しい試料ほど甚だ苛酷な電解条件に置かれることになる。

電解は 30 分で終了す

るに 4 N-NaOH 液中に浸して電解を行つたものの消耗状態のうち,異なる傾向をもつものの代表 4 種を第2図に示す。第2図の c の如く甚しい片減りを示し,一端面は完全に腐蝕を起さぬものがあつたことは,電解板等の製造に際しその品質向上を目標とするものにとつては見逃すことの出来ぬ現象である。

Fig. 2

陰極には鉄を用いたが,(1)直径 2 mm の鉄線を L 型に曲げて陽極と適当に離して置いたもの,(2)蚊取線香形に渦巻を作り陽極の下方に水平に適當位置に置いたもの,(3)鉄板で円筒を作り陽極をその軸に置いたもの,(4)鉄線を垂直に 4 本,陽極を中心にして正方形を形成するように立てたものの,4 の場合について消耗を比較して見た。

まづ測定 of 精度については次の結果を得た。Acheson 電解板 A (商品名ではない,私達が整理上つけた符号である)を試料とし,上記(2)の条件において電解を行つたとき 6 回の消耗量は, g/AH を単位としてそれぞれ 0.16₀, 0.15₁, 0.15₀, 0.16₃, 0.15₂, 及び 0.15₅; 平均 0.15₆ であつて,電解板自身の不均一さから見て測定値はよく揃うと見て差支ないと思う。

陰極の形状条件の相違による消耗量の比較は第 1 表の様になつた。試料は Acheson A を用いた。

第 1 表の結果及び消耗部の形状は大差なく均等

Table 1

No.	Cathode Type	Anode Loss g/AH
1	L, Fe wire	0.14 ₉
2	Vortex ring form, Fe wire	0.15 ₆
3	Fe plate, cylindrical	0.15 ₂
4	4-Fe wires, quadruped	0.16 ₁

であることから判断して陰極の形状の影響はないものとし,爾後は簡単な L 形の陰極を用いることにした。

焼成温度と陽極消耗

比較的黒鉛化困難な石炭ピッチークスを炭素母体とし、石炭ピッチを粘結材として型造したものを 800～2600℃ まで種々の段階の焼成を行つた同一経歴の試料 (試料番号2734) について上記の方法及び条件で電解した際の陽極消耗は第3図のようになった。2734 の特性は既に報告してある。^{2,3)}

Fig. 3

第3図から明らかなように、同一履歴の炭素型造物は黒鉛化が進むほど陽極の消耗が少なくなってくる。

800℃ 焼成のものは電解液が濃い番茶色を呈し、これはコロイド状炭素或は有機化合物の生成を物語っている。焼成温度が高いものほど色は薄くなり、2600℃ 焼成のものは澄んだ淡いレモン色になる。器底には何れの場合にも、粘結材部分の選択的腐蝕のため崩れ落ちた、主として母体からの炭素分が沈積しているが、焼成温度の高いものほどその量は減少している。

炭素陽極はこの電解の場合、発生する酸素によつて酸化を受けつつ消耗するわけであるが、4N-NaOH の場合、陽極の表面から順次酸化を受けるものと仮定すれば、焼成温度の低いものほどそれを構成する炭素の微結晶は小さく且つまだ充分完

全な炭素でない為に酸化される度合いが大きい。しかも型造物の中でも粘結材から来る炭素分は母体粒子より結晶の生長し難いものが通例なので、この部分が優先的に侵され、粘結材以外の炭素分は相互の結合が破られて母体から離れ電解に関与せぬ状態で器底或は浴中に去つて行く。しかもこれも消耗量のうちに加算されているわけである。焼成温度が高いものほど炭素微結晶は大きく育つてゆくので、酸化消耗が相対的に低下した結果になるのである。

4N-NaOH 電解の陽極消耗は、従来の経験から炭素類が空气中で酸化消耗する機構、⁴ 或は $K_2Cr_2O_7$ と濃硫酸中での酸化消耗³ の機構と同じと考えてよいようである。 $K_2Cr_2O_7$ と濃厚磷酸中での酸化機構に準ずるものならば、黒鉛化が進んだものの方が却つて消耗が増えてもよい筈であるからである。

黒鉛化を進めると 4N-NaOH の陽極消耗が減することは次の例でも明らかである。

試料は某社市販の電解板2種 (L50 及 L80) で、何れも適当に黒鉛化してある。これをさらに初めの黒鉛化温度より高いと思はれる 2600℃ に再焼成した。これの黒鉛化が進んだことは第2表の固有抵抗、硬度、抗折力、灰分がそれぞれ減少していることから明らかである。

第2表の最後欄でわかるように、黒鉛化温度を上昇したことによつて陽極消耗は減少を示している。

炭素原料と消耗

上述の消耗試験は特定の炭素原料を使用したものについて行つたのであるが、今試みに2～3の炭素母体を異にし、かつ黒鉛化は充分行われたと思われるものについて消耗試験を行つて見た。その結果を第3表に示す。

試料は、母体粒子を構成する炭素微結晶の状態がそれぞれ異なるものの他、粘結材も異っている。

Table 2

No.		Density (with benzene)	Sp. Resist. ω-cm	Shore's Hardness	Bending Strg. kg./cm ²	Ash %	Anodic Loss g./AH
L50	Original	2.208	0.00126	33	250	0.16	0.13 ₉
	2600°C reheated	2.208	0.00125	32	240	0.08	0.13 ₃
L80	Original	2.216	0.00097	33	270	0.12	0.13 ₈
	2600°C reheated	2.216	0.00096	31	260	0.09	0.11 ₈

Table 3

Sample	Carbon origin	Baking Temp. (°C)	Density (with Benzene)	Porosity %	Sp. Resist. ω -cm	Bending Strgt. kg./cm ²	Anodic Loss g./AH
2729-8B	Anthracite	2800	1.774	33	0.0057	180	0.16 ₇
SA 45	Soot (?)	>2800(?)	2.001	25	0.0070	85	0.19 ₄
2734-8	Pitch coke	2600	2.128	23	0.0021	—	0.17 ₈
Acheson B	Pet. coke (?)	>2800(?)	2.236	26	0.00096	220	0.08 ₃
Natural graphite (fibrous)	—	—	2.292	—	—	—	0.07 ₅

これ等が総合して、気孔度、抗折力或は固有抵抗の値に影響してくる。第3表にはこれらの数値を記して成型物を形成する粒子の繋り方を示唆したのである。

第3表において針状天然黒鉛は東洋カーボン株式会社の寄贈にかかるもので、層状結晶をなすものから層方向に長を有する試料を辛じて採り得たものであつて、本報の陽極消耗試験法によつてはじめて行い得たものであり、粘結材のない純天然物の値である。一応この値が人造黒鉛が窮極としてとり得る陽極消耗量であろう。

第3表から製造における多くの示唆が与えられる。即ち成型品の母体炭素は微結晶の大きい集合体を用い、それを結合する粘結材からの炭素は充分肉厚強力なものが残るような粘結材を選び、成形焼成に注意し、充分黒鉛化することによつて消耗の少い陽極が得られると思う。Acheson B は戦後入手したものであるが、天然黒鉛の消耗量に近い数値を示すことは模範とするに足り、我々の好目標である。

炭素製品中の不完全構造の 微細炭素の除去と消耗

Dresel と Roberts⁵⁾ は人造黒鉛と天然黒鉛の比重を比較して、前者が小さい値を示す原因として、それを構成する炭素結晶中に配列等の不完全なものが存在するためであるとし、これ等の不完全微結晶を除くため炭素の燃焼温度以下（この場合500°C）で処理してかなり目的に近い効果を得ている。

4N-NaOH 電解消耗試験の場合、消耗が炭素の不完全結晶のある部分から選択的に起るものならば、これ等の部分を除去し、しかも組織が粗雑にならぬものならば、消耗量の低下を来し、上の仮

定を証明し得るわけである。

我々は2～3の試料について空気中で450°C、2時間放置し、その特性と消耗を原品と比較して見た。試料は試製品及び市販品を用いた。結果を第4表に示す。

第4表において2730-A2は800°C焼成のみの未黒鉛化品である。備考欄に記したように、消耗が甚しく、規定の30分を支え得ず、原品は23.5分で電解経続不可能になり、450°C再処理のものはかなり燃焼に近い状態になつたものと見え、揮発した分が多く、残留物は粗雑になり、電解3分後甚しく崩壊したため試験を打切つた。陽極損失はこれらの状態のときの数値である。市販品にはこのような状態のものは現われぬが、不完全焼成品にはこれに類する現象も起ろうと思う。商取引などの場合この試験法が役立つ場合があるかも知れない。

他の試料は何れも充分黒鉛化されたもので、再処理後は何れも陽極消耗の少ないものになつた。特にNational Carbonの刷子素地SA45は甚しく良好な特性をもつに至つたことは優秀品を作るためにある暗示を与える重量な現象である。

いまある油煙Aと、ある黒鉛化B品との熱天秤燃焼曲線を求めると第4図のA、Bを得るが、両者を同重量ずつ充分混和したものの燃焼曲線は第4図のCのようになり、ABの間には来ず、Aに近いものになる。これはAの燃焼がBのそれを誘導することになるためである。4N-NaOHの電解による陽極の酸化が空気中の燃焼と同じ機構であると考えたが、SA45の中の不完全微結晶類が除去せられて甚だ少い陽極消耗を示したことは第4図のCの状態のものからBのものに変えられたと同じことが起つたと考えたらどうであろうか。

Table 4

Sample	Condition	Apparent Density	Wt Loss (%)	Anodic Loss g./AH	Remarks
2730-A2	original	1.368	—	0.83 ₇	Disintegrated after 23.5 min
	treated	1.267	7.39	4.43	Disintegrated after 3 min
2729-8B	original	1.206	—	0.16 ₇	
	treated	1.204	0.18	0.14 ₄	
Acheson A	original	1.566	—	0.15 ₈	
	treated	1.564	0.18	0.11 ₀	
Acheson B	original	1.636	—	0.08 ₈	
	treated	1.636	0.00	0.07 ₅	
SA 45	original	1.503	—	0.19 ₄	
	treated	1.505	0.21	0.07 ₂	
L1	original	1.623	—	0.15 ₀	
	treated	1.622	0.08	0.14 ₇	
L2	original	1.651	—	0.14 ₇	
	treated	1.660	0.00	0.14 ₅

Fig. 4

これが事実とすると、陽極酸化の機構は炭素電極の表面から起りながらも、炭素中の微結晶が酸化を促進することに役立つのであつて、このことから充分黒鉛化し微結晶の存在を出来るだけ許さぬようにすることが必要である。

結 言

極めて小形の炭素試験片を用いて 4N-NaOH の電解陽極とした場合の消耗の検討を行つた。NaCl 電解の時の陽極消耗の機構と同じとは考えられぬが、優秀陽極を製造するために示唆ある多くの結果が求められた。

この方法によつて天然黒鉛の陽極消耗を知り得た。

4N-NaOH の電解における陽極の酸化消耗は空气中の酸化或は $K_2Cr_2O_7$ と濃硫酸による湿式酸化と同じ機構と考えられる。黒鉛化が進んだものの程消耗が少い。

炭素母体を異にするもので充分黒鉛化されたものは、母体粒子を形成する微細結晶のよく発達したもので、粘結部分の炭素が肉厚に強力に残つたものが陽極消耗が少ない。

充分黒鉛化した製品を更に空气中で 450°C に 2 時間保つことにより、微細不完全結晶を減少せしめ、陽極としての消耗が低下し、時には驚ろく程の値になる。微細結晶は脱落による消耗の原因となるばかりでなく、必要以上に酸化を助長すると考えねばならぬ程度である。

終に臨み Acheson の試料を提供された京都大学工学部岡田辰三教授、および協和カーボン株式会社、天然針状黒鉛を提供された東洋カーボン株式会社、試験に種々の援助を与えられた日本ソーダ工業会に深く謝意を表する。なお測定値中比重はすべて当試験所技官福田秀子氏の努力によるものである。(1954 年 4 月)

文 献

- たとえば、植田勇二“炭素製品” p. 109 (1950); C. Malmstrom, R. Keen, L. Green, Jr., J. App. Phys., 22, 503 (1951)
- 市瀬元吉：“炭素” I, 7 (1949)
- 市瀬元吉、川崎政一：“炭素” I, 22 (1950)
- 市瀬元吉：日本學術振興會學術部第 18 小委員會報告 I, 94 (1940)
- E. M. Dresel, L. E. Roberts: Nature, 171, 170 (1953)