研 究 報 告

ピッチ滲透高密度人造黒鉛の製造について

東海電極製造(株)・名古屋工場 三 谷 義 男・土 肥 実 夫

Manufacture of High Density Artificial Graphite by Pitch Impregnation

Yoshio Mitani, Mitsuo Dohi
(Nagoya Factory, Tokai Electrode Mfg. Co.)

The fatal defects of carbon products are oxidation and pore existence. The ways of making up for these defects have been considered for every kind of products. In this paper, the results we have tested for covering up these defects by repeating pitch impregnation and baking are reported.

1. 緒 言

炭素製品の宿命的欠点は酸化と気孔である。この欠点を補う方法としては、従来も各種の方法が実施され、また考えられている。われわれはこの欠点を補う一方法として、人造黒鉛製品の気孔にピッチの滲透、焼成を繰返すことによりどの程度まで高密度の品物が得られるか、またどの程度まで非通気性になるか等の実験を行つたのでその結果について報告する。

2. 供 試 体

実験に使用した試料は人造黒鉛質のつぎの形状寸法のものである。すなわち

円棒：直径 38 mm，長さ 300 mm 33 本（原料 国産ピッチコークス）

円筒：内径 1"，外径 1.5"，長さ 300 mm 33 本（原料 GL 石油コークス）

3. 滲透および焼成条件

(1) 滲透条件

滲透ピッチは固定炭素約 45%，融点 65~70°C，ベンゾール不溶分約 15% でこれを真空加圧

した。

(2) 焼成条件

第 1, 2 回目は徐熱後 1200°C で 4 時間焼成，3 回目以降は急熱 1200°C 4 時間焼成。除焼はニクロム線小型炉，1200°C 焼成は黒鉛化用抵抗炉の送電中止後の炉内に挿入した。なお测温には熱電式高温計を用いた。

4. 滲透焼成回数と特性変化

(1) カサ比重（見掛比重）

i) 測 定 法

本体そのものの重量および容積より計算して求めた。ただし容積については滲透、焼成後も一応変化ないとみて、最初測定した値を用いた。なお円棒体については各滲透焼成ごとに各 3 本について直径 20 mm，長さ 100 mm の小試片を中心部より切出し、重量および容積を正確に測定して算出したものも実施した。

ii) 結 果

上記測定法により求めた結果はつぎの Fig. 1 および Fig. 2 に示したとおりである。

iii) 考 察

i) カサ比重の増加率は 1 回，2 回目が大きく

Fig. 1 Effect of Impregnation and Backing on Apparent Density. (Cylindrical Specimens)

Fig. 2 Effect of Impregnation & Backing on Apparent Density. (Cylindrical Specimen)

回を重ねるに従い漸減するが、6回目においてもなお増加は認められる。

ロ) 供試体そのままで重量および容積より算出したカサ比重は、容積は未渗透品の時測定したそのものを用いたが、渗透焼成を繰返すことにより多少は酸化したものがあつた、また取扱により

小さなカケを生じたものもあるので正確ではないが、小試片による正確な測定を行つたものと合せ考慮すれば6回で大体1.90以上になると考えられる。なお円筒体では小試片による測定は実施しなかつた。これは供試体でのカサ比重測定が円棒体よりなお不精確と思われるが、これもやはり6回で1.90近くにはなつていゝと思われる。

ハ) 未渗透品でカサ比重の大きいものは渗透焼成後もカサ比重が大きくなる傾向は考えてもよいが、前記のカサ比重算出法より考えて Fig. 1, 2 で示したように相関は大きくないと考える。Fig. 1 左方の各3個について測定した未渗透品のカサ比重と渗透後の小試片によるカサ比重がこのことを暗示している。

すなわち渗透回数増加により小さくなると考える。

ニ) なお本実験では渗透ピッチは 1200°C に焼成してあるのみであるが、母体は既に黒鉛化しており、焼成、黒鉛化の重量減は約3%位であり、この品物を黒鉛化してもカサ比重には大きく影響しないと思われる。

(2) 曲げ強さ(抗折力)

i) 測定法

円柱体について各渗透焼成ごとに各3本の直径20 mm、長さ100 mmの小試片を中心軸方向に切出したが、この小試片をアムスラ型材料試験機を用い、支持台に水平に置き、中央に荷重を加へ試片を破壊し、その時の最大荷重を読み計算により出した。

ii) 結果

上記測定法により求めた結果はつぎの Fig. 3 に示したとおりである。

iii) 考察

渗透焼成回数増加とともに曲げ強さも増加する。3回位までは増加の割合が大きいがその後は増加率はやや減少する。5回で未渗透品に対し85%増加している。なお、未渗透品のバラツキに対し渗透回数が多くなるとバラツキは小さくなることが予想される。このことは曲げ強さ小なる材質に対してピッチの渗透焼成を繰返した方が増加率大と思われる。

Fig. 3 Effect of Impregnation and Backing on Bending Strength

(3) 硬 度

i) 測 定 法

前記試片にてショアー硬度計を用い測定した。

ii) 結 果

未浸透品で 28 のものが漸増し 5 回で 43 となった。

iii) 考 察

浸透ピッチが黒鉛化していないので特に硬くなつたと考えられる。黒鉛化し全部を黒鉛質にすればある程度低下すると考えられる。

(4) 比 抵 抗

i) 測 定 法

電圧降下法によつた。

ii) 結 果

3 個平均で未浸透 $10.1 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ のものが 10.4, 10.1, 9.5, 9.4 となつた。

iii) 考 察

同一品物でない点を考慮すれば、供試体比抵抗のバラツキの影響が大きく、浸透焼成によつては殆んど変化ないとみるのが妥当と思われる。

(5) 全 気 孔 率

i) 測 定 法

前記試片をカサ比重とベンゾールピクノメータ一法により求めた真比重とから算出した。

ii) 結 果

上記方法にて求めた結果はつぎの Fig. 4 に点

で示した如くなる。

Fig. 4 Effects of Impregnation & Backing on Porosity.

iii) 考 察

イ) 全気孔率の減少はやはり 1 回, 2 回目が大きく回を重ねるに従い漸減するが, 5 回目においてもなお減少し, 約 10 % となる。未浸透品に対し約 43 % 位になる。

ロ) なお, 本品を黒鉛化しても見掛比重のところで述べたと同様理由にて全気孔率は左程変らないと思う。

ハ) 5 回浸透, 焼成品でも, なお全気孔率は約 10 % あり, なお浸透, 焼成の繰返しにより減少の気配が見られる。

ニ) 浸透, 焼成後の各回の全気孔率はつぎの式で近似できる。即ち

$$p_0 = p_c + (p_0 - p_c)(1 - a)^n$$

p_0 ……全気孔率

p_c ……閉孔率

a ……炭化率 (浸透, 焼成による)

n ……浸透, 焼成回数

実験の結果より全気孔率 22.7%

第 2 回浸透後の全気孔率 14.6%

第 5 回 " " 10.4% として数値計

算にて a を求めれば 0.356 となり p_c は 8.85% となり, 全浸透率と浸透, 焼成回数の関係は Fig. 4 曲線のごとくなる。これは実験値と誤差範囲で一致すると考えられる。ただしこの場合のカサ比

重は 1.93 位になる。

ホ) 原料, 結合剤あるいは配合以下の各工程により閉孔率のより小さい黒鉛化製品もできると思われるし, 渗透ピッチの選択, 焼成方法により炭化率を大きくすることも可能と思われ, より少い渗透, 焼成回数で全気孔率の小さいものもできると考える。

(6) 酸化試験

i) 測定法

直径 20 mm, 長さ 30 mm の試片にて各渗透焼成ごとに 3 個の試片をとり, マフル炉の中にランダムに入れ自由空気のもとで約 800°C 3.5 hr で酸化し消耗量の比較を行った。

ii) 結果

消耗量は 25~50% で測定値のバラツキ多く渗透による効果は見出し得なかつた。

iii) 考察

炉内位置による影響が非常に大きく 800°C という高温では渗透による効果は余りないと思われる。

(7) 気密試験

i) 測定法

円筒体について, 各渗透焼成ごとに各 3 本をもつてつぎの Fig. 5 のごとき方法で空気による耐圧試験を行った。

Fig. 5 Schema of air-tight Testing Apparatus.

ii) 結果

上記測定法により求めた結果はつぎの Table 1 のとおりである。

iii) 考察

以上の結果より 3 回で 200 mm, 4 回で 300 mm, 5 回で 400 mm 位の気圧には耐えるものに

なる。

Table. 1 Results of Air-tight Test.

Pressure (mmHg)	100	200	300	400	500
Condition					
Not-Imp-Ignated	××				
	××				
	××				
1 time of Impregnation & Backing	×				
	×				
	×				
2 time of "	×				
	×				
	○	×			
3 times of "	○	○	×		
	○	○	○	×	
	○	○	○	×	
4 times of "	○	○	○	×	
	○	○	○	○	×
	○	○	○	○	×
5 times of "	○	○	○	×	
	○	○	○	○	×
	○	○	○	○	○

××: Bubbles from All Surface

×: Bubbles from 1~Several points.

○: No Bubbles

5. 結 論

以上の結果より, 要するにつぎのことが判明した。

(1) 工場で普通に製造している人造黒鉛製品よりピッチの渗透, 焼成を 5 回位繰返せばカサ比重 1.90 位のものは容易に得られる。

(2) 曲げ強さも 5 回位の渗透, 焼成で 450 kg/cm 以上のものが得られる。

(3) 比抵抗, 高温 (800°C 位) の酸化等は余り変化しないが, 渗透焼成により不利にはならぬ。

(4) 気孔率は 5 回で 10% 位になる。しかし何回やつても 0 にはならぬ。

(5) 全気孔率についてはつぎの式が成立する。

$$P_0 = p_c + (p_0 - p_c)(1 - a)^n$$

ただし p_0 : 全気孔率

p_c : 閉孔率

a : 炭化率

n : 滲透, 焼成回数

ゆえに品物の閉孔率を小さく, 炭化率を大きくすることにより, 一層少い滲透焼成回数でより緻

密なものではできると考えられる。

(6) 耐圧度は5回で 400 mm(Hg) 位の気圧には耐えるものになる。

整流子被膜の調整とクリーナー刷子の効果について

日立化工(株) 茨城工場 高 橋 広 治

Adjustment of Commutator Surface Film and Cleaner Brush

Hiroji Takahashi

(Ibaragi Factory, Hitachi Kako Co.)

Recently, the cleaner brushes are often used in those cases where the surface films become too thick. In this paper, the effects of the cleaner brush upon the film formation are reported in details. The experimental results covering the sparkless zone of commutation are also written.

[I] 緒 言

慶応大学工学部長 宗宮知行博士が学術振興会機関誌「炭素」に発表した「電機用炭素刷子の最近の動向」¹⁾の一節をそのまま引用して緒言に代える。

製鉄所の大容量イルグナーセットの発電機の整流子には, しばしば表面黒化の現象が起きて整流悪化の原因となる。整流特性を良好にするためには, 整流子表面に適当な被膜を形成することが必要であるから, イルグナーセット発電機のごとき場合に良好被膜を形成するには刷子に適度の研磨性を与える必要がある。この被膜の制御に最近クリーナー刷子が使用されてその効果を発揮²⁾している。

電気黒鉛質にしばしば起ることであるが, 刷子が不十分な研磨作用しか持つていない時につぎのような現象が起きる。発電機の負極性の刷子は整流子表面上に刷子の物質を析出付着せしめる。正極性刷子に研磨性がないと被膜の厚みは増加する一方であり, 接触抵抗が高くなる。電圧降下が高くなると放電現象をともし整流子に条痕をつけると同時に刷子摺動面に銅付着が起る。条痕上の接触電圧降下は整流子の他の部分の接触電圧降下よりはるかに低いので銅はますます付着し, 銅と

銅との摺動となり, 整流子は削磨されることになる。

もし適当な研磨性を持った刷子を一つのアームの全部に取り付けたならば, この刷子は整流子全面を被うから, 整流子全面が適当に研磨されることになる。クリーナー刷子としては摩擦が低くないと, チヤッターリングが起きて, 障害を起す心配がある。クリーナー刷子の接触電圧降下は, 一緒に使用される普通の刷子と同程度の数値でないと, 電流が不平衡となる。黒鉛質は良好なクリーナーとなるが, 炭素質または, 電気黒鉛質と一緒に用いる場合は発電機としての負極のアームに取付ける。米国スタックポール会社製クリーナー刷子 WM-57 の特性はつぎのごとし。

具掛比重	固有抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$)	抵抗力 (kg/cm^2)	硬 度 ショアー	灰 分 (%)	摩擦係数
1.94	3160	263	10~11	3.42	0.31

この材料は, 純良な天然黒鉛質に特殊な研磨材を加えたものらしく, 固有抵抗の相当高い点からして, 焼成温度は比較的低い研磨材を加えて弾性率が高いのにもかかわらず摩擦係数が 0.3 位である点は注目すべきことである。これは多分バインダーに特殊な有機物を使用した結果であろう。