

炭素の黒鉛化熱処理プロセスにおける物性の変化

佐藤千之助*, 川又清弘*, 車田 亮*, 川又光久**

(昭和61年9月5日受理)

Changes of the physical properties during the graphitizing heat treatment process of carbon

Sennosuke SATO*, Kiyohiro KAWAMATA*, Akira KURUMADA*
and Mitsuhsa KAWAMATA**

Abstract – Changes of the physical properties relating to the thermal stress cracking of several kinds of carbon during the carbonizing and graphitizing heat treatment processes are studied. Thermal dimensional changes are measured up to 2700°C using a laboratory made apparatus and the thermal expansion coefficients are derived during the heat treatment processes. Young's modulus are also measured up to 1400°C by means of an ultrasonic pulse method in a furnace. From these results, fracture mechanics during heat treatment processes for carbonizing and graphitizing of carbons are discussed and proposed a controlled heat treatment process to economize in energy preventing thermal fracture.

1. はじめに

人造黒鉛は一般にコークスとピッチを適当に配合した混ねつ成型体が炭化焼成ついで黒鉛化熱処理プロセスを経て製造されるものである。これらの熱処理プロセスにおいては炭素材料に熱応力破壊を生じ易いので長日時をかけてきわめて慎重な熱処理が行われる。そのため炭素製造には他の産業に類をみないほど大エネルギーを要する。

本研究においては数種類の炭素材料について、(1)炭化および黒鉛化プロセスにおける熱変形を測定するため、2700℃付近に至るまでの高温熱変形率測定装置の試作とその実験および、(2)機械的性質の指標としての弾性係数を測定するための超音波法による1400℃付近に至る高温弾性係数測定装置の試作とその実験を行う。そして、これらの実験を通じて炭素材料の熱処理プロセスにお

ける破損や破壊が、非可逆的な熱変形率や弾性係数の変化によるものとし、それらを最小にすることにより黒鉛化プロセスにおける破壊を防止し、省エネルギーをはかる合理的な熱処理方法について検討を行う。

2. 実験方法

2.1 試料

本研究に用いた炭素試料は、コークスおよびピッチを混ねつし、押し成形の炭素AおよびB(昭和電工㈱)、メソフェースピッチ炭素系の結合材およびその充填を行うことなしに製造された微粒高密度で非常に高強度、高硬度を有する準等方性の炭素CおよびD(東北協和カーボン㈱)および微粒コークスをを用いた等方性ラバープレス炭素試料のE(日立化成工業㈱)の5種類で、いずれも炭化および黒鉛化を完了していない材料である。なお、参考のためにAおよびBのすでに工業的に黒鉛化を完了

* 茨城大学工学部機械工学科(日立市中成沢町)

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

** 茨城大学大学院工学研究科機械工学専攻(日立市中成沢町)

Graduate Student, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

している約3000℃処理のAGおよびBGを熱変形の測定に使用した。

本研究の試験片は、熱変形率測定用に直径または1辺が約10mm、長さが200mmの予め400℃まで炭化を行った炭素棒、また弾性係数測定用には380×15×15mmの予め600℃まで炭化を行った炭素の角材を用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 高温熱変形率測定装置の試作とその応用

Fig.1は2700℃に至る炭素の黒鉛化プロセスにおける熱変形を測定するために試作した高温熱変形率測定装置の説明図である。図において、①は炭素試験片、②は黒鉛製均熱管、③は黒鉛管ヒータ、④は測定孔である。長さの測定には、炭素試料の種類によっては±10%に達する大きな変形を生ずるものもあり、非常に高温でもあるので差動トランスなどによる場合の検出棒の使用が測定精度を低下させるため、試料の変形を炉外から直接光学顕微鏡により測定する方式を採用した。顕微鏡はその焦点距離を200mmに設計した2連式コンパレータを用い、それにより試験片の両端を直視し、試験片の変形を測定する。この2連式コンパレータに差動トランスを付属させ長さの変形量を記録測定する。温度の測定は1000℃付近まではCA熱電対、それ以上の温度では光高温計によって行われた。黒鉛管ヒータにはN₂またはArガスを導入し、昇温速度約10~12℃/minで2700℃付近に至る測定を行った。

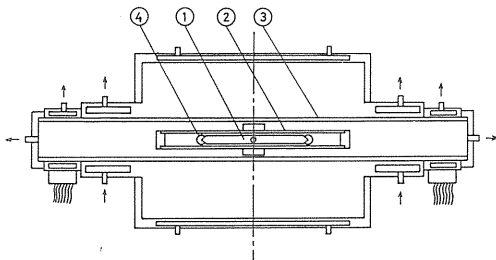


Fig. 1 High temperature thermal expansion apparatus.

2.2.2 高温弾性係数測定装置の試作とその応用

Fig.2は1400℃に至る炭化および黒鉛化プロセスにおける炭素試験片の超音波伝播時間測定による縦弾性係数の測定のために試作した高温弾性係数測定装置の説明図である^(4,2)。図において、①は試験片、②は黒鉛製均熱管、③はシリコニットヒータ、④は水冷された高密度質黒鉛の中間材、⑤は音波の伝播性を重視した100kHz

の振動子、⑥および⑦は加熱中の保護蓋である。ヒータ内にはN₂ガスを流入させ測定時に混入する空気の影響を軽減させた。なお、本研究の炭素試験片のその初期熱処理温度が低い場合は著しく軟化し、超音波振動子の接触により容易に変形するものがあった。そのため、初期予熱温度は幾分高くした600℃のものを用いた。

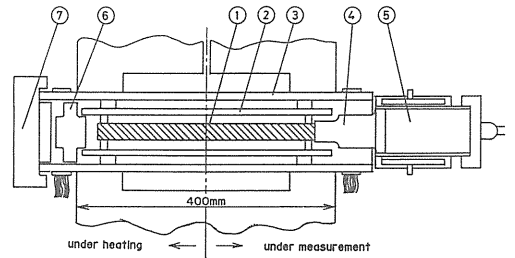


Fig. 2 Young's modulus measuring apparatus at high temperature.

本研究では縦弾性係数を求めるのにbar velocityの式を用いたが、高温における縦弾性係数E_tは室温での縦弾性係数E₀との比E_t/E₀の形で表わした。ここで、試験片の高温における長さ変化については前項の熱変形率の測定結果を用いて補正した。しかし、試験片の密度の変化は実験の前後でほとんど変化がなく測定誤差の範囲であるので補正しなかった。

3. 実験結果とその考察

3.1 熱変形率

Fig.3(a)は、一例として初期予熱温度400℃のA材試験片が2800℃に至る間の高温における熱変形率 $\epsilon (= (\Delta l / l_0) \times 100\%)$ の温度依存性の実験結果を示す。図によれば、初期予熱温度に対応する約400℃に一つの極大があり、その後は収縮に転じ約1100℃に極小があり、その後の昇温で次第に膨張に転ずる傾向がある。そして、その後の冷却過程ではほぼ一様に収縮して室温に至る。Fig.3(b)は熱変形率の温度勾配から求めた熱膨張係数 $\alpha (\Delta \epsilon / \Delta T, 1/^\circ\text{C})$ を示す。図によると、1000℃以下の一般に用いられる炭化プロセスの範囲においては、著しく大きな負の熱膨張係数を示し、これが温度により著しく大きく変化することがわかる。Fig.4(a)および(b)はこの様子をさらに詳細に検討するため初期予熱温度400℃から出発して600℃、800℃、1000℃および1200℃に至る繰り返し熱処理を施した場合の ϵ および α の温度依存性を示したものである。

800℃に至る一般の炭化焼成に用いられる場合を例にとると, Fig.4(a)では点Aから出発し, 600℃の事前最高予熱温度の点Bで極大に達した後収縮に転じ, 所定の800℃の処理温度点Cに達した後, 冷却過程に入り点Dに至る。Fig.4(b)によると, α は点Aから出発し, 点BでB₁からB₂に正から負へ転じ, 点CでC₁からC₂に負から正へ大きく変化し, 冷却されて点Dに至る。いま, 点Cにおいて冷却過程に入り, 物体の外面が低温の状態になるとすれば, その物体の内外部の α がそれぞれ負および正であるので内外ともに引張熱応力を生じるものと考えられる。点Cでこのような温度状況を意図的に作るため試験片の冷却を早めると試験片はばらばらに破壊する。それゆえ, 炭化焼成熟処理における所定温度か

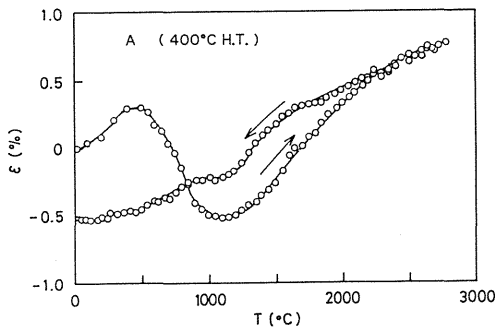


Fig. 3(a) Thermal deformation of specimen A (400°C H.T.) as a function of temperature.

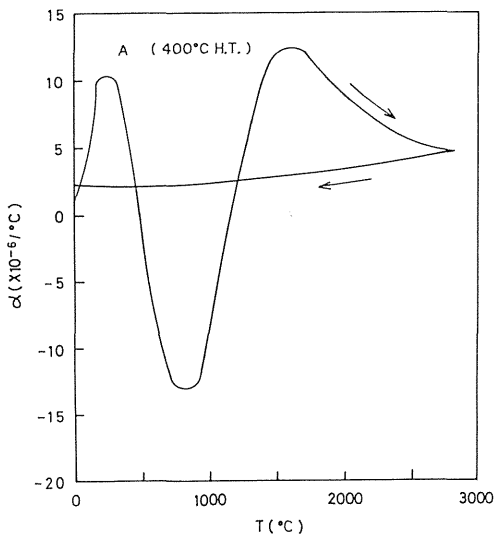


Fig. 3(b) Coefficient of thermal expansion specimen A (400°C H.T.) as a function of temperature.

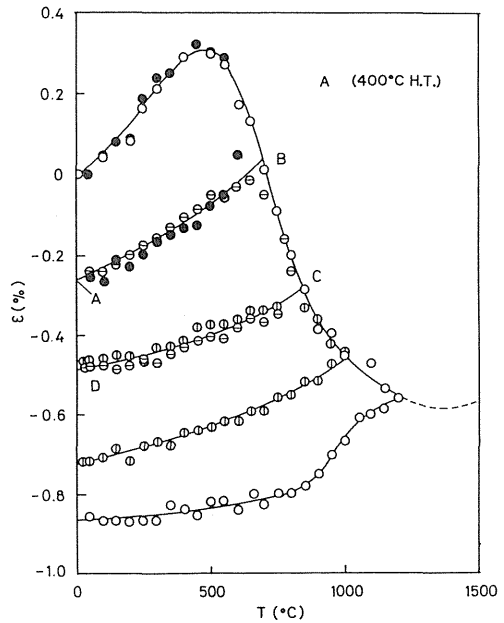


Fig. 4(a) Thermal deformation of specimen A (400°C H.T.) as a function of temperature.

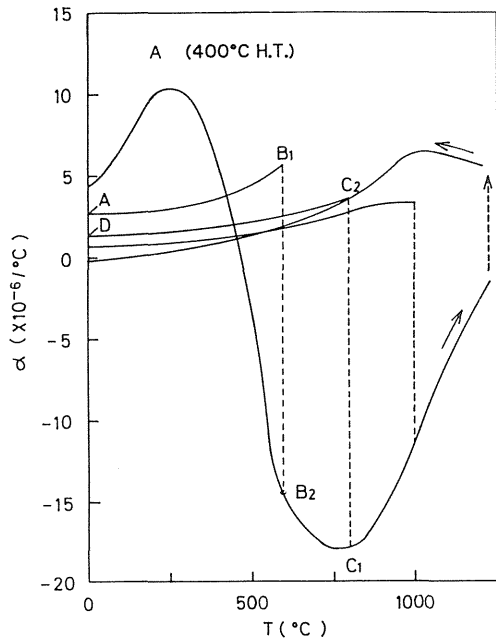


Fig. 4(b) Coefficient of thermal expansion specimen A (400°C H.T.) as a function of temperature.

ら冷却過程に移行する際は, 極めて徐々に冷却し, 材料内外の温度差をできるだけ生じないようにする必要があります。

る。それゆえ、炉壁材料と加熱法が許せば、炭化焼成温度はA材の場合は、比較的に高温な1200℃付近の熱膨張係数の差の少ない温度領域が有利であろう。BないしE材についても同様な傾向を示した。

Fig.5(a)および(b)は熱処理温度3000℃のすでに黒鉛化を完了しているAG材の押し成形に伴う異方性を考慮した押し方向に平行なL (with grain) 方向および直角なR (across grain) 方向の ϵ および α の温度依存性を示したものである。L方向およびR方向は双方とも昇温および冷却過程でほとんど一様に膨張あるいは収縮している。このように ϵ および α の挙動がほとんど変わらないのは、すでに黒鉛化が完了していて組織的変態がないためであると考えられる。L方向はR方向に比較して、熱変形率も熱膨張係数も全体にわたって小さい値を示している。B材についても類似の傾向が得られた。

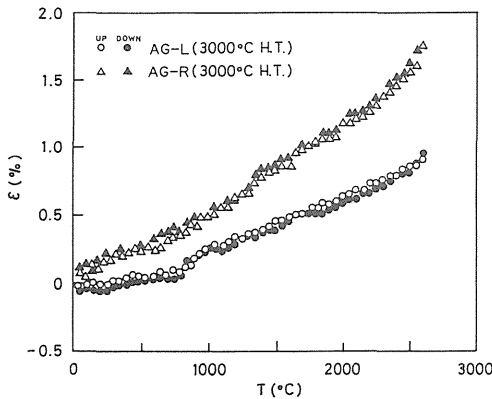


Fig. 5(a) Thermal deformation of specimen A (3000°C H.T.) as a function of temperature.

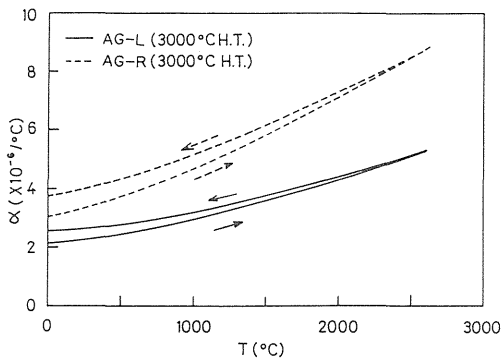


Fig. 5(b) Coefficient of thermal expansion of specimen A (3000°C H.T.) as a function of temperature.

3.2 縦弾性係数

Fig.6は初期予熱温度600℃のA材が1300℃に至る炭化プロセス中の縦弾性係数 E_t と室温での縦弾性係数 E_0 との比 E_t/E_0 を示したものである。図によると、 E_t は約500℃付近に極小があり、温度の上昇につれて急激に増大し、1100℃付近に極大があり、1300℃に達した後次第に低下する傾向がある。冷却過程ではほとんど直線的に減少している。BおよびE材についても同様な傾向の曲線が得られるが、CおよびD材については、Fig.7に示すような曲線が得られた。図によると、室温からゆるやかに減少し、約500℃に極小があり、その後、またゆるやかに増加し、Fig.6にみられたような極大点がみられない。降温過程についてもほぼ同様な曲線となる。文献^(3,4)によれば、縦弾性係数に極大を生ずるのは黒鉛化し易い、いわゆる軟質炭素質のフィラーコークスを用いた場合にみられる現象のようである。

一般に、炭素材料の炭化および黒鉛化熱処理プロセスにおける破壊は、熱衝撃のパラメータからみてEの大きい温度で生じ易い。それゆえ、この観点から見ると、A材の場合は約1100℃付近でEが相当大きいから、この

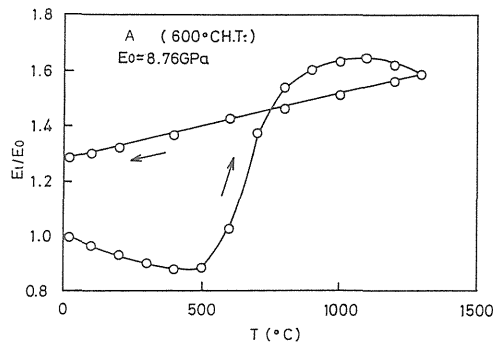


Fig. 6 Changes of Young's modulus as a function of temperature.

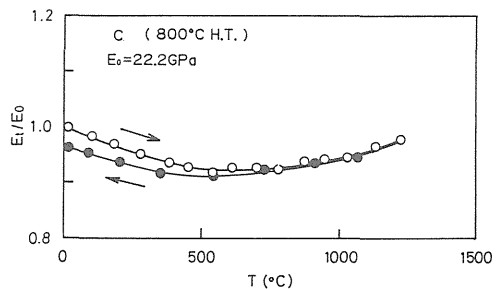


Fig. 7 Changes of Young's modulus as a function of temperature.

温度付近を炭化焼成温度とすることは不利といえる。しかし、Eは機械的強度と密接な関係があり、Eが大になれば引張強度も大になる傾向がある。材料の温度差に基づく熱応力破壊はその材料の収容し得る熱ひずみによって支配されるものであるから、今後、破壊ひずみの究明が重要である。

3.3 熱衝撃特性との関連

本研究においては試料材料の熱処理にともなう温度差による熱応力に対する強度および靱性に直接関連する熱衝撃抵抗 $\Delta^{(5)}$ ($= \sigma_t k / E\alpha$, σ_t は引張強度, k は熱伝導率, E は縦弾性係数, α は熱膨張係数) および熱衝撃破壊靱性 $\mathcal{F}^{(6)}$ ($= K_{IC} k / E\alpha$, K_{IC} はモード I の破壊靱性値) の熱処理温度への依存性について測定していない。しかし、前述の E および α の測定結果から Δ および \mathcal{F} のパラメータの一部の温度依存性についてはある程度評価することができる。そのパラメータの一部である縦弾性係数と熱膨張係数との積の逆数 $(E\alpha)^{-1}$ はその次元 [$^{\circ}\text{C}/\text{Pa}$] から破壊を生じさせることなく単位の応力を生じさせるのに必要な温度差を意味するものと考えられる。したがって、材料強度の温度依存性を無視するならば $(E\alpha)^{-1}$ の絶対値が大なる温度領域では、熱応力破壊を生じ難い傾向があると考えられる。

Fig. 8 は、一例として初期予熱温度 600 $^{\circ}\text{C}$ の A 材試験片が 1200 $^{\circ}\text{C}$ に至る間の $(E\alpha)^{-1}$ の温度依存性を示す。図によると、初期熱処理温度の約 600 $^{\circ}\text{C}$ を漸近線として、 $(E\alpha)^{-1}$ の値は発散し、それ以上の温度では $(E\alpha)^{-1}$ は負となる。したがって、この A 材の場合には $(E\alpha)^{-1}$ が零に近い 700 $^{\circ}\text{C}$ - 1100 $^{\circ}\text{C}$ の温度領域では、熱応力破壊を生じ易く、 $(E\alpha)^{-1}$ が非常に大きな温度領域では

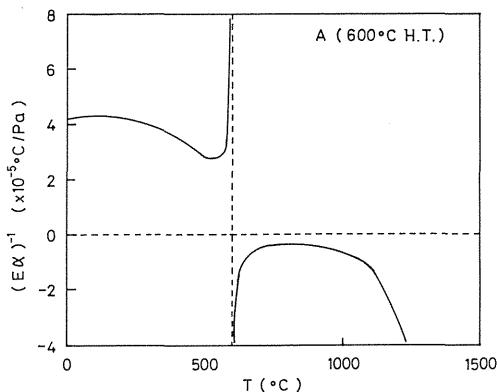


Fig. 8 Change of $(E\alpha)^{-1}$ as a function of temperature.

熱応力破壊を生じ難いであろう。B ないし E 材でも A 材の場合と類似な傾向の曲線が得られ、炭化および黒鉛化プロセスにおける耐熱応力性を推定することができる。これにより熱処理プロセスに緩急を設けることによって熱応力破壊を避けるプロセスが得られるものと考えられる。

3.4 内外部の温度変化および熱変形と熱応力破壊の防止

いま、炭素材料を円柱形物体とし、その内外部の温度変化 T , 熱変形率 ϵ および熱膨張係数 α の熱処理プロセス中の時間変化について考える。Fig. 9 (a), Fig. 10 (a) および Fig. 11 (a) はこれらの状態を Fig. 4 (a), Fig. 4 (b) の ϵ と α の温度変化を参考にした 800 $^{\circ}\text{C}$ に至る炭化焼成熱処理を例として最高温度における保持時間を考慮せず比較的急速に加熱および冷却を施した場合のそれぞれ温度 T , 熱変形率 ϵ および熱膨張係数 α の状況を模式的に示したものである。いま、物体の内外部をそれぞれ添字 i, o をつけて表わし、時間経過に①から⑤と記号をつける。Fig. 9 (a) において比較的急速加熱の場合の T は、その途中①で $T_o > T_i$, 800 $^{\circ}\text{C}$ に達した②でも $T_o > T_i$ である。③では $T_o = T_i$ であるが、④および⑤では逆に $T_o < T_i$ となる。Fig. 10 (a) はこの場合の ϵ の変形で、400 $^{\circ}\text{C}$ 付近の軟化領域を除き時間①から⑤のすべてにおいて $\epsilon_o < \epsilon_i$ である。Fig. 11 (a) はこの時の α の変化で、時間①では $\alpha_o < \alpha_i$, ②で α_o が負から正に大きく変化する。それゆえ、 $\alpha_o < \alpha_i$ から $\alpha_o \gg \alpha_i$ に急変する。時間③では急変の途中にあり、 $\alpha_o \gg \alpha_i$ である。④では $\alpha_o \gg \alpha_i$ から $\alpha_o \leq \alpha_i$ に急変する。また、⑤ではそのまま $\alpha_o \leq \alpha_i$ である。このように焼成温度を 800 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、その最高温度に急速に昇温し急速に降温すると物体の内外部で大きな温度差、熱変形率差および熱膨張率差を生じ、この温度近傍で熱応力による破壊が生ずる可能性が最も大になる。いま、このような破壊を防止するため設定温度 (800 $^{\circ}\text{C}$) に近接する少し前から加熱源を適宜制御し、徐々に設定温度に到達させ、適当な保持時間をとり内外部の温度がともにこの最高温度でほぼ等しくなったことを確認した状態で徐々に冷却過程に移るように制御された熱処理を行う。Fig. 9 (b), Fig. 10 (b) および Fig. 11 (b) はこのような制御された熱処理を施したと仮定した場合のそれぞれ内外部の温度 T , 熱変形率 ϵ および熱膨張係数 α の時間による変化を模式的に示したものである。これらによれば、時間②-③-

④を含む前後が最も大切で、このとき内外部の T 、 ϵ および α の差異がなくなる。しかし、①および⑤においては多少急速に昇温または降温を行い内外部に温度差ができて物体の内外部の ϵ や α の差異は小さいものと考えられる。それゆえ、熱処理プロセスにおいてこのように緩急を適当に使われた制御された熱処理 (controlled heat treatment) を実施することは熱応力における物体破損や破壊を防止することや省エネルギーのために推奨される。

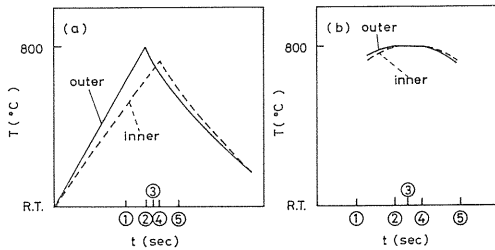


Fig. 9 Schematic relations of temperature and time, (a) rapid heating and cooling, (b) controlled heat treatment.

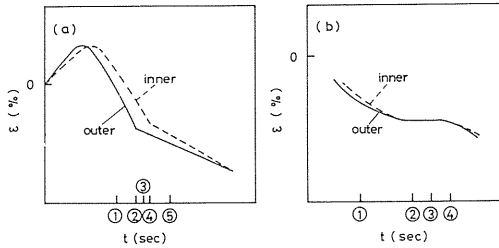


Fig. 10 Schematic relations of thermal deformation rate and time, (a) rapid heating and cooling, (b) controlled heat treatment.

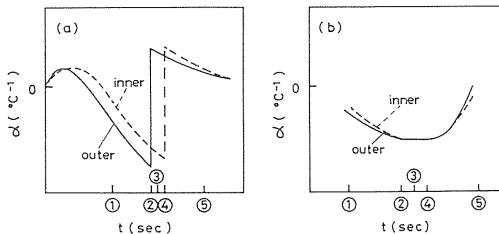


Fig. 11 Schematic relations of thermal expansivity and time, (a) rapid heating and cooling, (b) controlled heat treatment.

4. 結 論

以上、本研究においては5種類の炭素材料の炭化およ

び黒鉛化プロセスにおける(1)熱変形率 ϵ および熱膨張係数 α 、(2)縦弾性係数 E および(3) $(E\alpha)^{-1}$ の温度依存性の実験結果とこれを考慮した熱応力破壊の防止のための熱処理プロセスについて述べた。

ここに得られた結論を要約すれば次の通りである。

(1) 試作した高温熱変形率測定装置は最高2700℃に至る実験に使用してみて所期の設計通りの性能を有することが確認された。本装置は従来暗黒に包まれてきた黒鉛化過程の究明とその合理化に有用なものと思われる。

(2) 試作した超音波伝播時間測定による高温弾性係数測定装置は1400℃に至る範囲の測定に使用してみて所期の精度を有することが確認された。本装置は材料強度の指標となる弾性係数の温度依存性を非破壊的に究明できる点に意義があり、今後、炭化および黒鉛化プロセスの究明とその合理化に有用であると思われる。

(3) 一般の炭素材料の炭化焼成温度の例えば800℃まで昇温し、ついで冷却過程に移るとき熱膨張係数は負から正へ急激に大きく遷移する。このとき熱処理材料の内外に温度差があると大きな熱応力を生ずる可能性がある。最高熱処理温度付近で昇温過程から冷却過程に保持時間なしで移行させると内外部の温度差が逆転し、外部の α は正、内部の α は負であるので、内外部とも大きな引張熱応力を生ずる可能性がある。そして、その中間にはおそらく圧縮熱応力を生ずる領域があると推定される。それゆえ、最高熱処理温度における加熱炉温度のコントロールが重要で、徐々に最高温度に到達し材料の内外部の温度が均一になった後、徐々に冷却させる必要がある。このような慎重な温度制御プロセスを制御された熱処理⁽⁹⁾と呼ぶことにし、これを導入することにより、大きな省エネルギーになりうる可能性がある。

(4) 炭化熱処理中のA、BおよびE材の縦弾性係数 E はある温度で極大をもつ。 E の極大は、一般に機械的強度の極大に対応し硬化を示す。耐熱応力性には破壊ひずみの大小がその破壊抵抗を左右するので、今後、高温での引張強度試験などを行い、破壊ひずみの温度依存性の究明が必要である。

(5) 上述の E と α の共通な温度領域における測定から熱衝撃抵抗ならびに熱衝撃破壊靱性に含まれるパラメータとして $(E\alpha)^{-1}$ の熱処理温度依存性の検討を行った。 $(E\alpha)^{-1}$ はその次元 $[\text{°C}/\text{Pa}]$ から単位の熱応力を生じさせるのに必要な温度差を表わすものと考え

えられ, $(E\alpha)^{-1}$ の零に近い温度領域において温度差の許容範囲が小さく熱応力破壊を生じ易く, $(E\alpha)^{-1}$ の絶対値が大きい温度領域で熱応力破壊を生じ難い傾向があると考えられる。

参 考 文 献

- (1) 佐藤, 宮園: 日本機械学会誌, 第 69 卷, (1966), 1146.
- (2) S. Sato & S. Miyazono: Carbon, 2, (1964), 103.
- (3) 佐藤千之助, J.F. Andrew: 材料, 14-137, (1965), 91.
- (4) J.F. Andrew & S. Sato: Carbon, 1, (1964), 225.
- (5) S. Sato, K. Sato, Y. Imamura & J. Kon: Carbon, 13, (1975), 306.
- (6) S. Sato, H. Awaji & H. Akuzawa: Carbon, 16, (1978), 103.
- (7) 佐藤千之助, 他: 茨城大学工学部研究集報, Vol. 30, (1982), 35.
- (8) S. Sato, et al.: 17 th Conf. on Carbon, (1986), 452.
- (9) 佐藤千之助, 他: 文部省科学研究費エネルギー特別研究, 「化学プロセスにおけるエネルギー有効利用」, (1986), 56.