

黒鉛化過程における炭素の強度と靱性

佐藤 千之助*, 淡路 英夫,** 川又 清弘*,
大澤 真人,*** 真中 誠***

(昭和54年9月8日受理)

Thermal Shock Resistance and Its Fracture Toughness of Carbons during the Graphitizing Heat Treatment Process

SENNOSUKE SATO, HIDEO AWAJI, KIYOHRO KAWAMATA,
MAKOTO OSAWA and MAKOTO MANAKA

Abstract: – This paper deals with the fracture mechanical properties of two carbons during the graphitizing heat treatment process. Using our developed the disk testing method, the diametral compressive strength, the fracture toughness of the mode I and mode II, the thermal shock resistance and the thermal shock fracture toughness are determined as a function of heat treatment temperature up to 2800°C. The thermal diffusivities and the equivalent crack lengths are also measured.

1. 緒 論

黒鉛材料はその物理的、化学的ならびに機械的性質の適合性から電極材、摺動材、化学プラント配管材などとして広く実用されている。特に高温における適合性のため、アーク製鋼炉用および高温ガス冷却原子炉用として重要な材料になっている。⁽¹⁾⁽²⁾ 黒鉛は一般にコークスとピッチの混ねつ材を炭化焼成と黒鉛化熱処理を施すことにより製造される。黒鉛化は徐々に昇温して約3000°Cに至る超高温の熱処理を行うことにより達成される関係上、人造黒鉛の製造工程のうちもっとも大電力を要する工程となっている。それゆえ、黒鉛化工程の合理化はこの材料の製造上もっとも重要な課題の一つである。炭素の黒鉛化過程における性質の変化については従来、比重、⁽³⁾ 収縮率、⁽⁴⁾ 結晶子成長、⁽⁵⁾ 熱伝導、⁽⁶⁾ 電気抵抗、⁽⁷⁾⁽⁸⁾ 弾性係数などの物性に関する多くの研究がなされて来た。しかし、強

度と靱性の変化に関する破壊力学的究明はほとんどなされていない。黒鉛化過程におけるこの材料の破壊力学的性質が解明されればこれに対応した合理的な通電加熱を行うことにより焼割れを防ぐ能率的な黒鉛化処理作業が可能となる。

本研究は2800°Cに至る黒鉛化熱処理後の2種類の炭素材料について、筆者らが開発した円板形試験法による⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ 圧裂引張強度と破壊靱性の測定、⁽¹²⁾⁽¹³⁾ 通電加熱による熱応力分布に対応した円板黒鉛の中心部にアーク放電による熱⁽¹⁴⁾ 衝撃を与えて熱衝撃強度と熱衝撃破壊靱性の測定および⁽¹⁵⁾ 熱拡散率の測定を行い、黒鉛化過程におけるこれらの性質の変化を明らかにする。

2. 実験の方法

2.1 炭素試料

本研究に使用した試料は微粉石油コークス質の焼成ブ

* 茨城大学工学部機械工学科 (日立市中成沢町)

** 福島工業高等専門学校機械工学科 (いわき市上荒川)

*** 日立化成工業(株) (日立市鮎川町)

ロック (A材) とその上にさらにタール・ピッチを含浸したブロック (B材) から採取した2種である。これらブロック (250×120mm, 厚さ130mm) は型込め成型に伴ういくらかの異方性を有するが、円板試料 (直径30mm) は中心軸を加圧軸の方向に一致させた。したがって、本研究においては加圧軸に直角方向の強度と靱性の変化を測定したことになる。Table 1は2種の試料の黒鉛化製品の一般的性質を示す。これら2種類の試料は室温から250℃, 500℃, 750℃, 1000℃, 1300℃, 1600℃, 1900℃, 2200℃, 2500℃, 2800℃ の11段階の熱処理を行った。熱処理は黒鉛製のケースに収納し、不活性ガス (N₂, Ar) 中で750℃以下はマッフル炉を、それ以上では黒鉛管を炉心とした小形黒鉛化炉を用いて行った。各温度における保持時間は20分とした。本研究においては、測定はすべて室温において行った。

Table I Usual properties of the graphitized specimens

specimen	carbon A	carbon B
density (g/cm ³)	1.74	1.80
specific resistance (μΩ cm)	900	800
bending strength (kg/mm ²)	4.0	5.0
Young's modulus (kg/mm ²)	1030	1270
thermal conductivity (kcal/mh℃)	160	150
thermal expansion (×10 ⁻⁶ /℃)	3.4	4.0
shore hardness	50	50

2.2 実験方法

Fig.1は本研究において行った筆者らが開発した円板形試験法による、(1)円板の圧裂引張強度、(2)中心き裂を有する円板の圧裂によるモードIおよびIIの破壊靱性、(3)円板の中心にアーク放電加熱による熱衝撃強度、および(4)縁き裂を有する円板の中心にアーク放電加熱による熱衝撃破壊靱性の測定要領を図示したものである。また、圧裂引張強度から単軸引張強度を推定するために必要な圧縮強度試験とアーク放電時間を設定するために必要な熱拡散率の測定も行った。以下に簡単にその試験方法を説明する。

(1) 圧裂引張強度、ぜい性材料の圧裂引張応力σ_Hはヘルツの接触圧を考慮し、淡路と佐藤によって次式のように求められている。

$$\sigma_H = \{ 1 - 1.15 (b/R)^2 + 0.22 (b/R)^3 \} \sigma_P \div \{ 1 - (b/R)^2 \} \sigma_P$$

ここにσ_Pは集中荷重Pにより圧縮された円板 (直径2R, 厚さt) の直径軸上に生ずる一様引張応力P/πRtで、bは円弧形圧子による接触巾である。本研究の円板は直径2R=30mm, 厚さt=9mmで円弧形圧子は内半径r₂=17mmを用いた。接触巾はカーボン紙とトレース紙を円板と圧子の間に挟み、その圧痕から測定した。本研究の方法によれば、Fig.2に示す圧裂引張破壊の状況のように接触部からのき裂の発生を防止した2軸応力場における引張強度を精密に求めることができる。

(2) 破壊靱性、Fig.1(b)に示すように中心にき裂を有する円板を圧縮試験において、き裂の角度θを変えることによりモードI, モードIIの破壊靱性K_{IC}, K_{IIc}

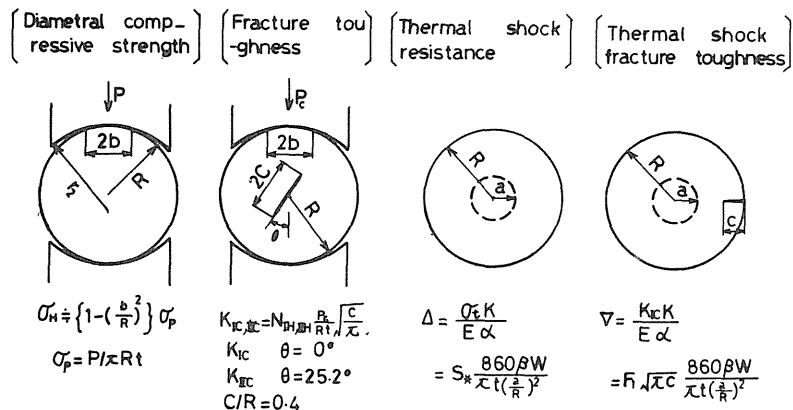


Fig. 1 Disk testing method of strength and fracture toughness.

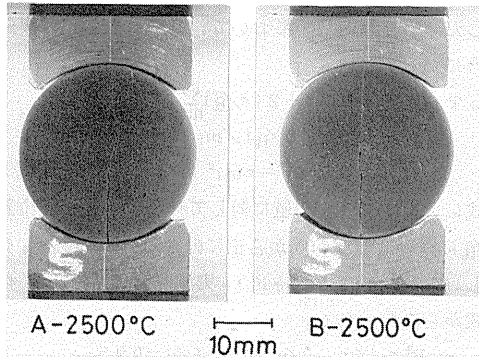


Fig. 2 Typical fractures in the diametral compressive testing.

およびこれらの混合モードの破壊靱性を求めることができる。

$$K_{I,II} = N_{I,II} \sqrt{c/\pi} \cdot P_c/R_t \quad (2-1, 2)$$

ここに N_{IH} および $N_{I,II}$ はヘルツの接触圧を考慮したモード I およびモード II の応力拡大係数でそれぞれ次式であらわされる。

$$N_{I,II} = N_{I,II} \{ 1 - (b/R)^2 \} / \delta_{I,II} \quad (3-1, 2)$$

δ_I および δ_{II} はき裂寸法比 (c/R) と接触巾 (b/R) の関数で、

$$\delta_I = 1 + \{ 1.45 - 7.8 (c/R) + 1.47 (c/R)^2 \} (b/R)^2 \quad (4-1)$$

$$\delta_{II} = 1 + \{ -0.08 - 0.9 (c/R) + 2.2 (c/R)^2 \} (b/R)^2 \quad (4-2)$$

また、 $N_{I,II}$ は集中荷重による場合のモード I および II における応力拡大係数で、本研究の $c/R=0.4$ に対しては $N_{IP}=1.243$, $N_{IIP}=1.977$ である。なおモード II に対応するき裂の角度 θ は $c/R=0.4$ なる場合 $\theta=25.2^\circ$ である。本研究の方法によれば、Fig.3(a), (b) に示すようにモード I および II の破壊靱性を簡単かつ系統的に決定できる。

〔3〕 熱衝撃強度、 Fig.1(c) に示すように、円板の中心の半径 a なる領域をステップ状に加熱量 $Q (=qR^2/k, q=860W/\pi a^2 t, W$ は加熱電力 kw) で加熱する円板の熱応力を初期温度零、外側境界断熱の条件のもとで解析し、円周方向応力 σ_θ のみを示すと次のようになる。

$$\sigma_\theta/E\alpha Q = 2(a/R) \sum_i \left[J_1(m_i \frac{r}{R}) \frac{R}{m_i x} - J_0(m_i \frac{r}{R}) \frac{J_1(m_i \frac{r}{R})}{m_i^3 [J_0(m_i)]^2} \{ 1 - \exp(-\tau m_i^2) \} \right] \quad (5)$$

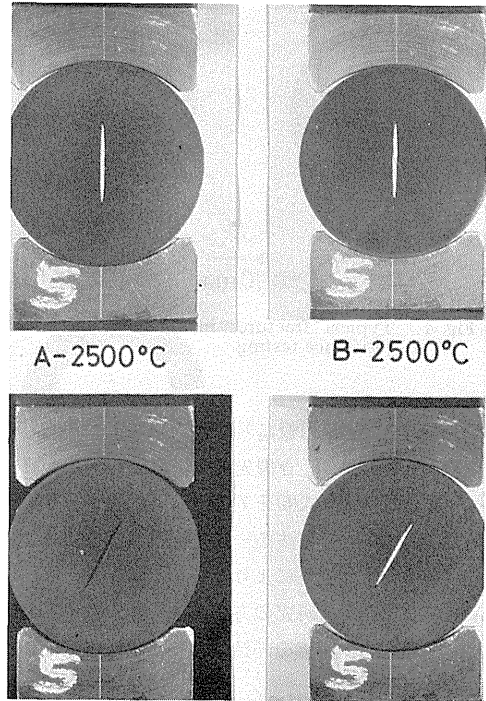


Fig. 3 Typical fractures in the fracture toughness testings of the mode I (upper) and the mode II (lower).

ここに E, α は材料のヤング率, 熱膨張係数, k は熱伝導率, τ は無次元時間で $\chi t^*/R^2$, χ は熱拡散率 $k/c\rho$, c は比熱, ρ は比重, t^* は時間, m_i は $J_1(m_i) = 0$ の正根で Σ はこの正根のすべてについてとる。上式は $\tau > 0.25$ では最大値に収束する。この最大値 $S_* = \sigma_\theta \max / E\alpha Q$ は a/R のみの関数で、本研究の $a/R=0.3$ の場合は $S_* = 1.100 \times 10^{-2}$ である。いま、 $\tau > 0.25$ において円板の周縁部に $\sigma_\theta \max$ による破壊を生ずる限界のアーク放電電力 W を測定すれば熱衝撃に關与する物性値を一括した熱衝撃強度 d が決定される。¹⁴⁾

$$d = \sigma_\theta \max k / E\alpha = S_* 860 W / \pi t (a/R)^2 \quad (6)$$

本研究の方法によれば、比較的黒鉛化のすすんだ熱伝導率の大なる試料では Fig.4(a), (b) に示すように熱衝撃割れを生ずる。しかし、熱処理温度の低い試料では加熱領域の圧縮応力による割れを生じ易く、小さな加熱電力によって円板周縁の引張応力による破壊をさせた。なお、本研究の円板の中心領域をアーク放電加熱により生ずる温度分布は黒鉛化熱処理過程における丸棒の通電加熱による温度分布と類似している。

〔4〕 熱衝撃破壊靱性、 Fig.1(1) に示した深さ c

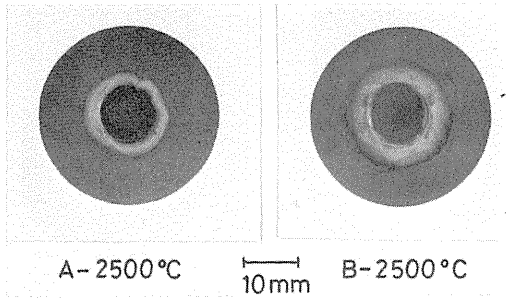


Fig. 4 Typical fractures in the thermal shock resistance testing.

なる縁き裂を有する円板に対し、式(5)に示した熱応力が作用するものとして、き裂先端の応力拡大係数の解析を行った。この解析は式(5)を7次の多項近似式を行い、TweedとRooke⁽¹⁷⁾の方法を一般化することによった。前項と同様にアーク放電によりき裂を伝播させる限界の電力Wを測定する。本研究の方法によれば、熱衝撃と破壊靱性に関する物性値を一括した熱衝撃破壊靱性 \mathcal{F} が次式から決定される。⁽¹⁵⁾

$$\mathcal{F} = K_{IC} k / E \alpha = F_I \sqrt{\pi \cdot c} \cdot 860 W / \pi t (a/R)^2 \quad (7)$$

ここに F_I は熱応力による無次元の応力拡大係数で、本研究の $a/R = 0.3$, $c/R = 0.3$ の場合、 $F_I = 0.0154$ である。本研究の方法によれば、Fig.5(a), (b)に示すようにモードIの熱衝撃破壊を生ずる。

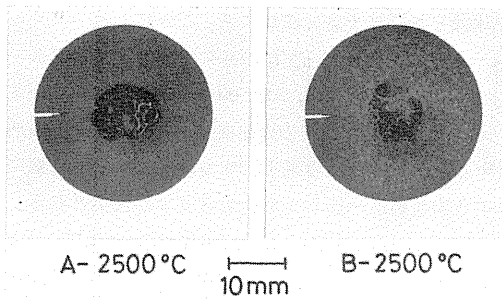


Fig. 5 Typical fractures in the thermal shock fracture toughness testing.

〔5〕 熱拡散率、前項の熱衝撃による強度と靱性の測定には $\tau > 0.25$ に対応する時間 t_* の間、ステップ状に放電加熱を継続する必要がある。炭素は黒鉛化にともなって、その熱伝導率が著しく増大するから、黒鉛化処理温度によって t_* を変化させる必要がある。Fig.1(c)に

示した熱衝撃強度試験において、温度分布の式は次式のようになる。⁽¹⁶⁾

$$T/Q = (a/R)^2 \tau + 2(a/R) \sum_{m_i} J_0(m_i r/R) \{ J_1(m_i a/R) / m_i^3 \{ J_0(m_i) \}^2 \} \cdot \{ 1 - \exp(-\tau m_i^2) \} \quad (8)$$

上式において、 a/R の値に対して外周付近の半径位置 r/R について温度が0から正に転ずる特性時間 τ_* を計算し、これに対応する時間 t_* 実測すれば熱拡散率 κ は次式から決定される。⁽¹⁵⁾

$$\kappa = R^2 \tau_* / t_*, \quad a/R = 0.2, \quad r/R = 0.95, \quad \tau_* = 0.1150 \quad (9)$$

これから、各試料の加熱時間は $t_* = 0.25 R^2 / \kappa$ より定めた。なお、本研究の方法により求めたいくつかの金属製円板の熱拡散率の値は既知のデータとほぼ一致することを確認している。

〔6〕 推定引張強度、圧裂引張強度 σ_H 、圧縮強度 σ_c および破壊靱性比 K_{IIc} / K_{IC} から次式により単軸引張強度 σ_{t*} を推定した。⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

$$\sigma_{t*} = \frac{K_{IC}}{K_{IIc}} \left[\frac{1}{2} \frac{\sigma_c}{\sigma_H (1 + \sigma_x / \sigma_h) + \sigma_c} \{ \sigma_H (1 - \frac{\sigma_x}{\sigma_h}) - \sigma_c \} + \frac{\sigma_c}{2} \right] \quad (10)$$

ここに、 σ_x / σ_h は円板の中心における圧縮応力 σ_x と引張応力 σ_h の比で、接触巾比 b/R の関数である。

3. 実験結果とその考察

3.1 圧裂引張強度

Fig.6は、炭素AおよびBの2800°Cに至る黒鉛化熱処理後の圧裂引張強度 σ_H の変化を示す。これによると、

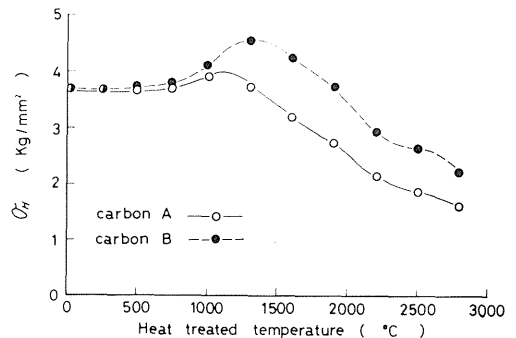


Fig. 6 Diametral compressive strength σ_H as a function of heat treated temperature.

両炭素は1000℃以下の処理ではほとんど変わらないが、ピッチ含浸の炭素Bは高温処理でより大きな強度を有する。両炭素は1200~1300℃付近に極大点があり、2500℃付近に小さな変化がみられるが、温度の上昇につれてその強度が低下する傾向がある。

Fig.7は、圧縮強度 σ_c の変化を示す。これによると、

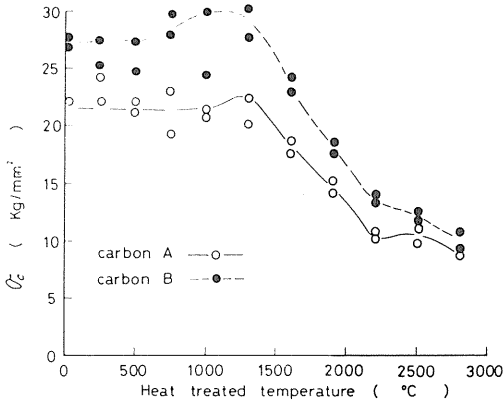


Fig. 7 Compressive strength σ_c as a function of heat treated temperature.

炭素Bは炭素Aよりもすべての熱処理温度において大なる強度を有する。圧裂引張強度と同様に約1200℃付近に極大値があらわれ、2500℃付近に小さな極小値があらわれる。圧縮試験片についてショアー硬度の測定を行ったが、類似な傾向が示された。

従来、炭素の黒鉛化熱処理温度の関数として機械的性質に関するデータは多くない。Andrewらの研究⁽¹¹⁾によると、ヤング率の場合には本研究の場合と同様に、1000℃付近で極大値があり、2200℃付近に僅かな極小値が存在することが知られている。この2200℃付近の極小値は本研究の試料のような黒鉛化し易い軟質フィラーの炭素材の場合にのみ現われ、黒鉛化し難い硬質フィラーの炭素材には現われないとされる。⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾

Hutcheon⁽²⁰⁾らは熱処理過程の炭素の機械的性質と気孔率の関係を検討している。これによると、1200~1400℃付近に気孔率の極小値があり、それ以上の温度では増大するが、2000℃付近に僅かなピークが認められている。このような気孔率の極小や極大は真比重の関係にも認められている。本研究における機械的性質の熱処理温度依存性はこのような気孔率や真比重の傾向とよく対応する。

3.2 推定引張強度

本研究の円板試験法による単軸引張強度 σ_t^* は、上述の圧裂試験による σ_H 、 b と圧縮強度 σ_c に加え、後述の破壊靱性の比 K_{IIc}/K_{Ic} から式(10)により推定された。Fig.8は σ_t^* の熱処理温度依存性を示す。両炭素Aおよび

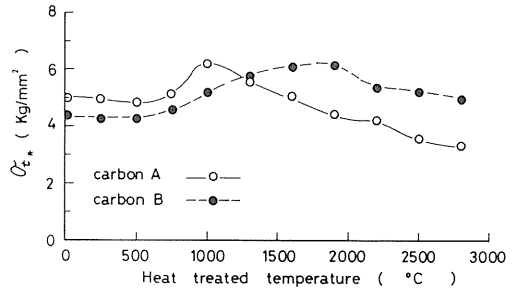


Fig. 8 Deduced tensile strength σ_t^* as a function of heat treated temperature.

びBは1000℃以下ではほとんど差がないが、高温では炭素Bの方が大なる強度を示す。両炭素の極大値はそれぞれ1200℃および1600℃付近にあらわれる。それ以上の高温では低下する傾向がある。このような機械的強度の高温熱処理による低下の原因の1つとして、石油コークスが1600℃付近から非可逆的に急膨張をひきおこすいわゆる“puffing phenomena”に関連するものと考えられる。puffingはコークスに含まれる硫黄分の揮発による内圧の作用によるものとされている。

3.3 破壊靱性

Fig.9(a)および(b)はそれぞれ炭素AおよびBのモードIおよびIIの破壊靱性 K_{Ic} 、 K_{IIc} の温度依存性を示す。

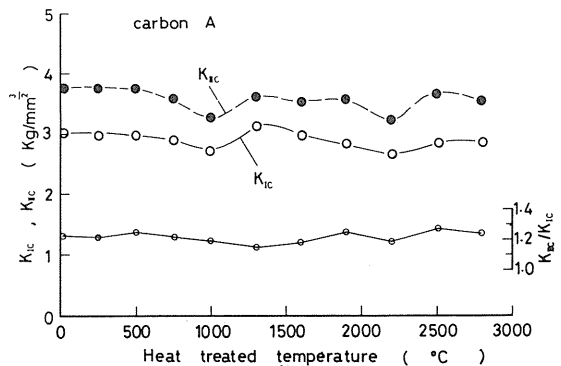


Fig. 9(a) Mode I and mode II fracture toughness K_{Ic} and K_{IIc} , and the ratio K_{IIc}/K_{Ic} as a function of heat treated temperature. (carbon A)

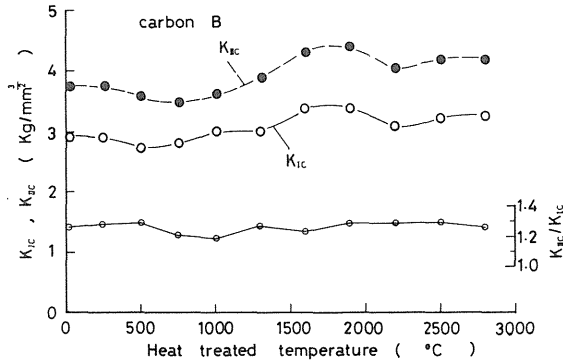


Fig. 9(b) Mode I and mode II fracture toughness K_{Ic} and K_{IIc} and the ratio K_{IIc}/K_{Ic} as a function of heat treated temperature. (carbon B)

これによると、炭素Aでは1000℃付近に明瞭な極小点があり、炭素Bではこれが500~800℃付近にあらわれる。しかし両炭素とも2200℃付近を除き、その他温度で著しい変化が認められない。両炭素を比較すると、炭素Bの方が僅かながら大きな靱性値を示す。

同図には破壊靱性比 K_{IIc}/K_{Ic} も図示されている。その値は両炭素とも、約1.2~1.3で熱処理による材質の著しい変化にもかかわらず、ほぼ一定値を示す。この値はさきに測定した黒鉛のほか、石こう、大理石の場合や金属の場合の⁽²²⁾⁽²³⁾ $K_{IIc}/K_{Ic}=1.1\sim 1.2$ よりも幾分か大きい。しかし、 K_{Ic} と K_{IIc} の比は材質にかかわらず一般に一定であると考えてよさそうである。

3.4 熱拡散率

Fig.10は円板のアーク放電熱衝撃による熱拡散率 χ の温度依存性を示す。両炭素ともその熱拡散率は約1200℃以下では非常に小さいが、熱処理温度の上昇に

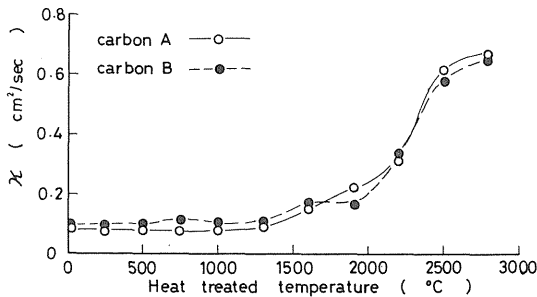


Fig. 10 Thermal diffusivity χ as a function of heat treated temperature.

つれて急激に大きくなる。2800℃熱処理の両炭素の熱拡散率はJuul⁽²⁴⁾による正弦波熱流法および遷移温度法によるNational Carbon社製黒鉛(type CS)の実験値とよく一致する。

熱拡散率の実験値から、熱衝撃強度および熱衝撃破壊靱性の実験の際の無次元時間 $\tau=0.25$ に対応する加熱時間 t_{*0} を求めた。Fig.11は両炭素に対する t_{*0} の計算値をプロットしたものであるが、幾分の余裕をとり両炭素を区別せず、図の鎖線のように設定した。加熱時間の多少の不確かさは $\tau=0.25$ 付近における熱応力分布に対してほとんど影響しないから、最終結果にほとんど影響しない。

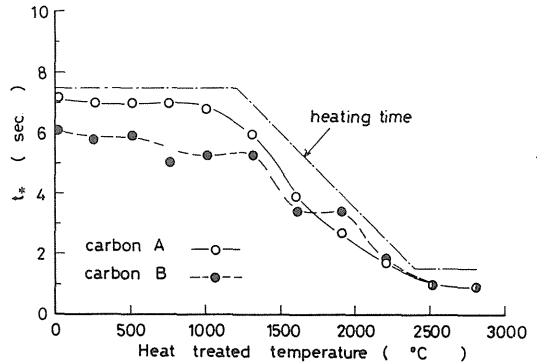


Fig. 11 Heating time t_* in the arc discharge heating corresponding to $\tau=0.25$ as a function of heat treated temperature.

3.5 熱衝撃強度

Fig.12(a)および(b)は両炭素に対する熱衝撃強度 d の温度依存性を示す。両炭素とも、その熱衝撃強度は低い熱処理温度では小さいが、処理温度の上昇につれて急激に増大する。炭素Bの場合は、1000℃付近にその極小値があらわれ、2200℃付近の僅かな変化を除き、温度の上昇につれ著しく増大する。それゆえ、黒鉛化過程において、1000℃付近の比較的低温における熱処理作業時の熱応力の増大に留意する必要がある。

熱衝撃強度の熱処理温度の上昇に伴う増大は、そのパラメータ $(\sigma_t k/E\alpha)$ に含まれる諸因子から理由づけられる。すなわち、引張強度 σ_t はFig.8に示したように、1000℃ないし1600℃に極大点があり、熱処理温度の上昇につれて低下する傾向がある。炭素の熱伝導率 k は、Fig.10の熱拡散率のデータからわかるように、その熱処理温度の上昇につれ、その結晶格子の発達につれ増大

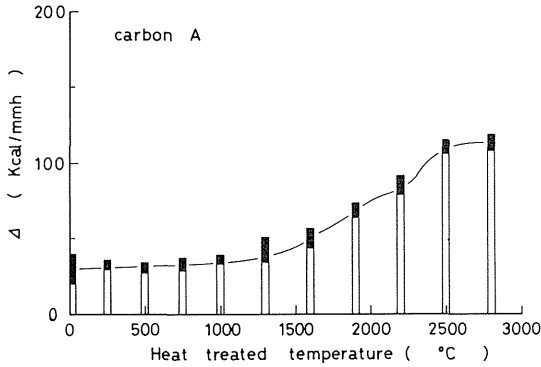


Fig. 12(a) Thermal shock resistance Δ as a function of heat treated temperature. (carbon A)

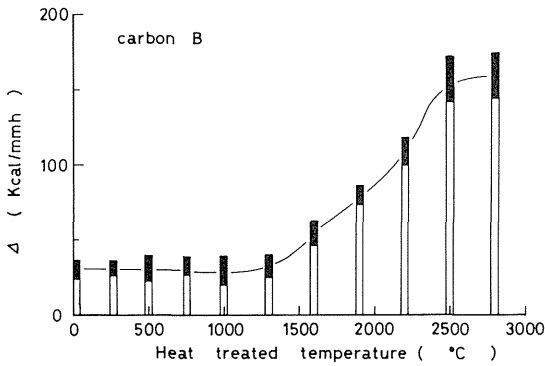


Fig. 12(b) Thermal shock resistnace Δ as a function of heat treated temperature. (carbon B)

する。その傾向は特に黒鉛化し易い軟質炭素に著しい。ヤング率 E は前述のように本研究の軟質炭素の場合は、熱処理温度の上昇につれて減少する。また、多結晶性黒鉛の熱膨張係数は見掛け上 $(2 \sim 4) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度で、黒鉛単結晶のそれが平均 $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度なのに比べ著しく小さい。この差異は多結晶材の微小なき裂や欠陥により各結晶の C 軸方向の膨張を吸収するためであると考えられている。⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾ Okada⁽³⁾ は硬・軟両炭素の熱処理温度の関数として熱膨張係数の変化を究明し、硬質炭素の場合の熱膨張係数は 1500°C 近傍に極小値があり、それ以上の温度で僅かに増加し、軟質炭素の場合は熱処理温度の上昇につれて次第に減少することを明らかにしている。

これら諸因子の影響を総合すると、本研究のごとき軟質炭素の熱処理温度の上昇にともなう熱衝撃強度の著しい増大は、 σ_t と E の減少が互いに相殺され、 k の増大と逆比例する α の減少とが寄与するためであると考えられ

る。

3.6 熱衝撃破壊靱性

Fig. 13(a) および(b) はそれぞれ炭素 A および B の熱衝

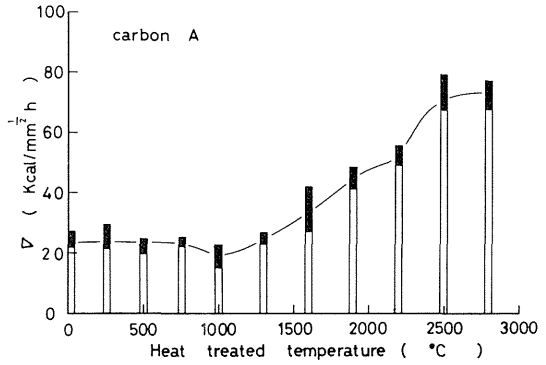


Fig. 13(a) Thermal shock fracture toughness Γ as a function of heat treated temperature. (carbon A)

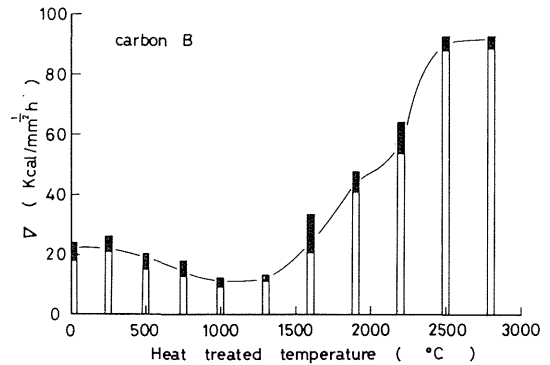


Fig. 13(b) Thermal shock fracture toughness Γ as a function of heat treated temperature. (carbon B)

衝撃破壊靱性 $\Gamma = K_{IC} k / E \alpha$ の熱処理温度による変化を示す。両炭素を比較すると、低温度ではほとんど差がないが、1500°C 以下では炭素を比較すると、低温度ではほとんど差がなく、1500°C 以下では炭素 A の方が幾分 B よりも大きい。2000°C 以上の高温では逆に B の方が A よりも大になる。両炭素とも 1000°C 付近に極小値がある。これは破壊靱性の場合と同様、この温度付近で非常に破壊し易いことを意味し、この温度付近での熱処理に際し熱応力が小さくなるよう配慮すべきであることを示す。

熱処理温度の上昇につれて Γ は急激に増大し、本研究の測定範囲では 2800°C で最大に達する。これは熱処理

温度による ν に及ぼす影響因子のうち、 K_{IC} はFig. 9 (a)および(b)に示したように、1000°C付近を除き、ほとんど変化しないが、 k の増加と逆比例する E および α の減少の効果が相乗的に寄与するためであると考えられる。

3.7 相等き裂長さ

人造黒鉛は多数のいろいろな形の欠陥を含む。これらの欠陥は相互に影響し合い、この材料の強度にき裂のように作用する。前述のように、われわれは両炭素の破壊靱性 K_{IC} を求め、単軸引張強度 σ_t^* を推定した。これらの値から単一の内部き裂を有する平板が一様引張応力 σ_t^* を受け、モードI形破壊を有するとしてその相等き裂長さ $2a_e$ は次式から計算することができる。

$$a_{e1} = \frac{1}{\pi} \cdot \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_t^*} \right)^2 \quad (11)$$

相等き裂長さはまた本研究で求めた熱衝撃による強度と靱性 Δ と ν からも次式のように定められる。

$$a_{e2} = \frac{1}{\pi} \cdot \left(\frac{\nu}{\Delta} \right)^2 \quad (12)$$

Fig. 14は炭素AおよびBに対し、 K_{IC} 、 σ_t^* および

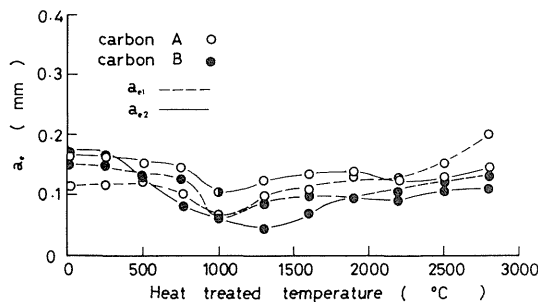


Fig. 14 The equivalent crack length a_e as a function of heat treated temperature.

Δ 、 ν の平均値をとり、式(11)および(12)による計算結果がほぼ一致することがわかる。炭素AおよびBの相等き裂長さを比較すると、1000°C以下の低温の熱処理ではほとんど差異がなく、ピッチ浸炭の効果が材料強度に有効に寄与していないが、1000°C以上では炭素Bの方が小さくなりピッチ浸炭の効果が現われて来ることがわかる。また、相等き裂長さの極小値は1000°C~1300°C付近に現われる。これは機械的強度が極大となる熱処理温度に対応するが、熱衝撃による Δ や ν および破壊靱性の最小になる温度領域である。また、高温で熱処理の炭素は相等き裂長さが大きい、熱衝撃による Δ や ν も大きい。

これは熱衝撃における強度や靱性に対し、黒鉛化熱処理により分散する欠陥が有効に対応するようになることを意味する。

Fig. 15は炭素AおよびBの1000°Cおよび2800°C

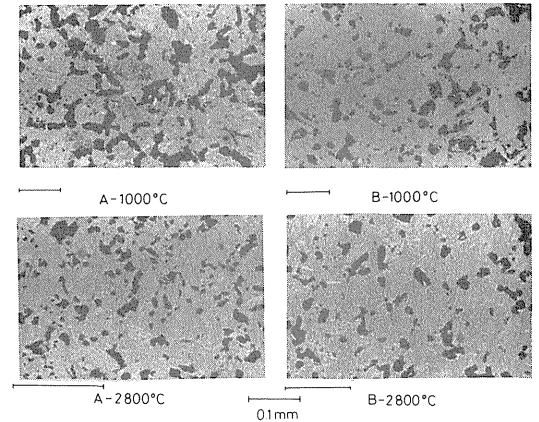


Fig. 15 Microscopic structures of carbon specimens. Indicated arrow in each structure shows the equivalent crack length $2a_e$.

処理のものの組織写真で、その中に相等き裂長さ a_{e1} と a_{e2} の平均値 $2a_e$ を記入した。これによると、実際の欠陥長さは $2a_e$ よりも幾分小さい。このような差異は多数の欠陥が実際には相互に連携して材料強度に影響を及ぼすことによると考えることができる。

4. 結 論

炭素材料として石油系微粉コークスとピッチによる炭素Aとこれに焼成後さらにピッチ充填の炭素Bの2800°Cに至る熱処理後の性質を円板試験法により検討した。ここに得られた結果を要約すると次のようになる。

1. 円板試験法は圧裂引張強度、モードI、IIおよびその混合モードの破壊靱性、アーク放電による熱衝撃強度、熱衝撃破壊靱性および圧縮散率の測定を簡単かつ系統的に行える点で非常に有用である。
2. 両炭素は、圧裂引張強度および圧縮強度は熱処理温度の上昇により1000°Cないし1500°C付近に極大値があり、2200°C付近の僅かな変化領域を除き、低下する傾向がある。しかし、推定単軸引張強度は炭素Aでは1000°C付近で最大になるが、炭素Bでは1900°C付近で最大になる。
3. 破壊靱性 K_{IC} 、 K_{IIc} は炭素Aでは1000°Cおよび

2200°C付近に極小点があるが, 熱処理温度により余り変らない。炭素Bでは高温の熱処理により, 全体として幾分増大する傾向がある。 K_{IIc}/K_{IC} は両炭素とも処理温度にかかわらず約1.2~1.3で一定である。

4. 両炭素を比較すると, 圧縮強度の場合を除き, 1000°C以下の熱処理ではほとんど変化がないが, より高温の熱処理温度では炭素Bの方が大なる強度および靱性を示す。

5. 熱衝撃強度は1000°C付近の低温の熱処理では小さく, あまり変らないが, それ以上の温度では急激に増大する。

6. 熱衝撃破壊靱性は, 1000°C以下では両炭素の差異は少なく, それ以上の温度では炭素Bの方が大きい。1000~1300°C付近に極小値および2200°C付近に僅かな変動があるが, 温度の上昇につれて急激に増大する。

7. 相等き裂長さは σ_t^* と K_{IC} , d と V の両方から求めた結果がほぼ一致した。 a_e は1000°C付近では両炭素の差異がなく, それ以上の処理温度では炭素Bの方が小さく, 1000°C~1300°C付近に極小があり, 処理温度の上昇につれて次第に増加する傾向がある。

参 考 文 献

- (1) C.L.Mantell: *Industrial Carbon*, Van Nostrand (1947).
- (2) R.E.Nightingale: *Nuclear Graphite*, Academic Press (1962).
- (3) J.Okada: *Proc. Fourth Conf. Carbon*, Pergamon (1960), 553.
- (4) S.Mrozowski: *Phys. Rev.*, **85** (1952), 609.
- (5) J.G.Castle, Jr.: *Proc. First and Second Conf. Carbon*, Univ. Buffalo (1956), 13.
- (6) H.T.Pinnick: *Proc. First and Second Conf. Carbon*, Univ. Buffalo (1956), 3.
- (7) J.F.Andrew and D.C.Wobschall: *Fourth Conf. Carbon*, Pergamon (1959), 559.
- (8) Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chem. Tech.*, Interscience, 3, (1954).
- (9) H.Awaji and S.Sato: *J. Soc. Materials Sci., Japan*, **28**(1978), 336, 342 and 349.
- (10) H.Awaji and S.Sato: *J. Material Eng. and Tech.*, ASME-H, **101**(1979), 139.
- (11) H.Awaji and S.Sato: *J. Material Eng. and Tech.*, ASME-H, **100**(1978), 175.
- (12) H.Awaji and S.Sato: *Intern. J. Fracture*, **14** (1978), R13.
- (13) S.Sato, H.Awaji and H.Akuzawa: *Carbon*, **16** (1978), 95.
- (14) S.Sato, K.Sato, Y.Imamura and J.Kon, *Carbon*, **13**(1975), 309.
- (15) S.Sato, H.Awaji and H.Akuzawa: *Carbon*, **18** (1978), 103.
- (16) T.D.Riney: *J. Appl. Mech.*, ASME-E, **28** (1961), 631.
- (17) J.Tweed and D.P.Rooke: *Intern. J. Eng. Sci.*, **11**(1973), 65.
- (18) J.F.Andrew, J.Okada and D.C.Wobschall: *Proc. Fourth Conf. Carbon*, Pergamon (1959), 559.
- (19) J.F.Andrew and J.M.Distante: *Proc. Fifth Conf. Carbon*, **2**, Pergamon (1961), 585.
- (20) J.M.Hutcheon and M.S.T.Price: *Proc. Fourth Conf. Carbon*, Pergamon (1960), 645.
- (21) F.M.Collins: *Proc. First and Second Conf. Carbon*, Univ. Buffalo (1956), 177.
- (22) A.F.C.Lui: *AIAA Journal*, **12** (1974), 180.
- (23) D.L.Jones and D.B. Chisholm: *J. Eng. Fracture Mech.*, **7** (1975), 761.
- (24) N.H.Juul: *Proc. Fifth Conf. Carbon*, Vol. 1, Pergamon (1961), 533.
- (25) A.L.Sutton and U.C.Howard: *J. Nucl. Materials*, **7**(1962), 58.
- (26) R.J.Price and J.C.Bokros: *J. Appl. Phys.*, **36**(1965), 1897.
- (27) R.J.Price, J.C.Bokros and K.Kayama: *Carbon*, **5**(1967), 423.