

平成 2 1 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「工業用カーボン高温物性の計測評価による製造・製品高度化の研究」

研究開発成果等報告書

平成 2 2 年 3 月

委託者 関東経済産業局

委託先 独立行政法人 産業技術総合研究所

## 目次

### 第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制	3
1-3	成果概要	4
1-4	当該研究開発の連絡窓口	5

### 第2章 工業用カーボン実材料の高温における物理諸特性へ 及ぼす調製条件の影響のデータベース構築

2-1	種々の工業用カーボン材料の高温における機械特性、電気抵抗、 熱伝導変化の計測	6
2-2	新規調製条件の開発に応じた種々の工業用カーボン実材料の調製と データベース構築	21
2-2-1	高温における電気抵抗および熱伝導性に及ぼす調製条件の影響	21
2-2-2	高温における機械特性に及ぼす調製条件の影響	26
2-2-3	工業用カーボン製造時の高温熱処理にともなう物性変化のその場計測	30

### 第3章 種々の工業用カーボン材料の高温における熱膨張及び 変形計測装置の開発と実測評価

3-1	装置開発	41
3-2	工業用カーボン材料の高温熱膨張率測定	44

### 最4章 全体総括

4-1	研究開発の成果	47
4-2	今後の課題と事業化にむけて	49

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### ● 研究背景

高炉による製鉄プロセスで使用される石炭のコークス炉から生じる残渣、または石油精製から生じる残渣は、化成品の原料となるほかに、蒸留ピッチまたは種々のタイプのピッチコークスに有効利用されて、工業用カーボン材料の原料素材となる。それらを混合(捏合)、成型し、最終的には 3000℃という超高温での熱処理工程を経て様々な工業用カーボン製品が得られている。図1-1には工業用カーボン材料の product life cycle management の概念図を示す。

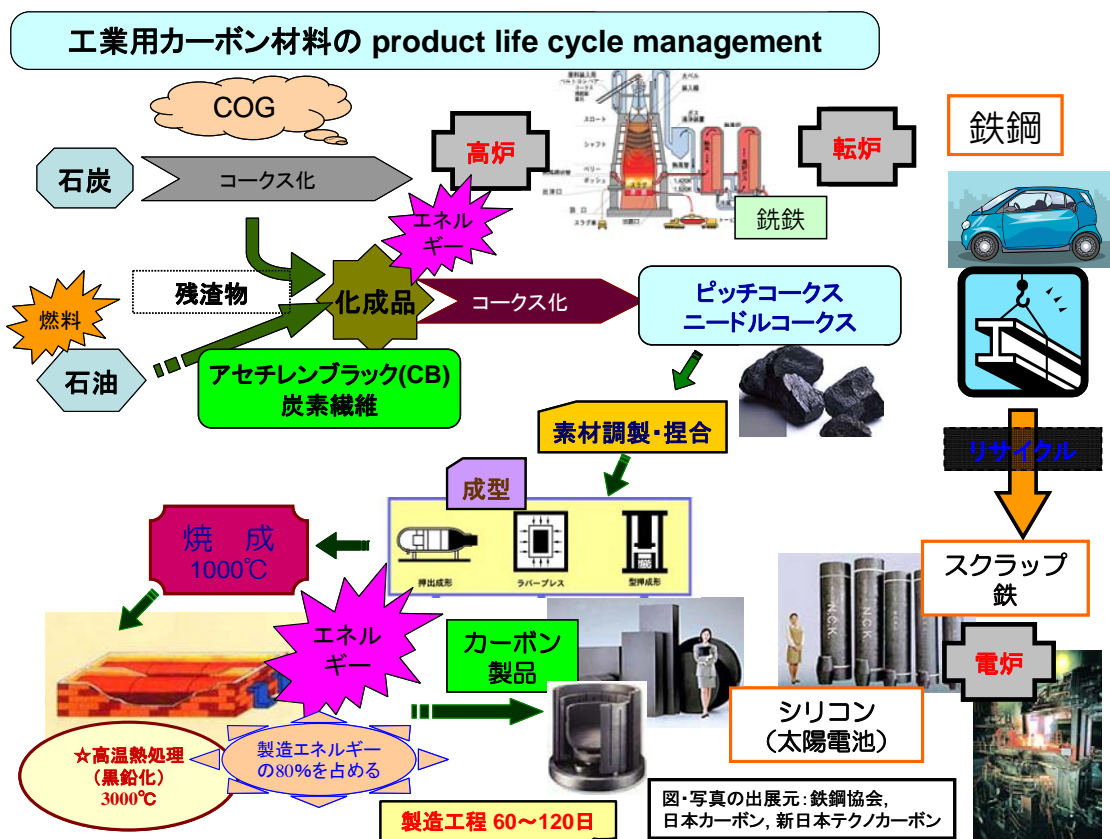


図1-1 工業用カーボン材料の product life cycle management 概念図

工業用カーボン材料は、アルミ精錬工業、半導体製造、電炉製鋼、など数百℃から2000℃以上の高温雰囲気がかつ導電性を必要とする製造業に必要不可欠な熱処理材料である。ただし、川下製造業者で目的製品を製造するにあたって、酸化・消耗していくだけのスポットライトの当たらない材料で、まさに 黒衣(黒子 くらこ) のような存在である。川下製造業者では、工業用カーボン製品を抵抗加熱等で熱処理して目的の製品を得ている。

その川下製造業では、効率的な生産を担うために高温での運転条件に適した工業用カーボン材料が望まれている。近年、川下製造業者における製品製造装置は、大型化し、さらに急速な通電加熱を行うなど過酷な仕様になってきている。

#### ● 研究目的

鉄スクラップを原料とする電炉製鋼、太陽光発電用シリコン半導体製造等では製造工程の熱処理材料として高強度で熱衝撃に強い工業用カーボン材料が望まれている。本研究では、高温における電氣的、熱的、機械的特性を正確に計測ができる装置を開発し、種々の工業用カーボン材料製品の使用環境における高温物性を計測する。また、カーボン材料製造の高温熱処理プロセス(黒鉛化)にともなう熱伝導性と電気抵抗の変化を超高温度までその場計測を試みる。そして、高温物性に寄与するファクターなどの科学的知見、さらにトレードオフ関係を示す特性を検証していく。本研究の目的は、それら高温物性値に及ぼす調製条件の影響等をデータベース化していくことにある。さらに、計測結果を総合的に評価して、川下製造業での熱処理の高度化(効率化、省エネルギー化、時短化など)ならびにカーボン材料の原単位の低減、そして、工業用カーボン材料製造の高温熱処理の省エネルギー及び最適化に繋げていく。

#### ● 本研究の目標

工業用カーボン材料の 1000°C以上の高温域での電氣的、熱的、機械的特性及び熱膨張率は、原料素材や調製条件によって異なるが、測定できる手法・装置がほとんどなく、技術データが乏しい。電炉製鋼及びシリコン半導体製造業者では、高温で高強度、高熱耐久性の工業用カーボン材料の供給とともに、その材料の高温における特性データの提供を要望している。そこで、産業技術総合研究所で開発した高温での物性計測装置を用いて、工業用カーボン材料の高温における電気抵抗、熱伝導性、機械的強度等の特性を詳細に計測する手法を確立し、種々のカーボン材料の高温物性を実測することを法認定事業で行っている。特に本研究開発では、2000°Cを超えた温度で±10 μm 程度の膨張・収縮による変形を測定できる世界最高水準の装置を開発する。

工業用カーボン材料製造の 2000°C以上の高温での熱処理プロセス(黒鉛化)の制御は、経験と勘に頼っている。この技術の伝承や黒鉛化プロセスの省エネルギー及び時短等の高度化には、黒鉛化プロセスによる不可逆な物性変化など基礎的な技術データを取得し、デジタル化して、熱処理中の熱シミュレーションなどへ展開していくことが必要である。

本事業では、工業用カーボン材料の高温物性の計測によって、工業用カーボン材料製造の高温熱処理(黒鉛化プロセス)に係る技術の高度化と川下製造業者が工業用カーボン製品を使用するときの熱処理に対する高度化の両方が存在する。

工業用カーボン製品の高温における種々の物理特性を計測して、高温物性に及ぼす影響のデータベースを構築する。高温物性データは、付加価値サービスとして製品とともに川下製

造業者へ提供される。この高温物性データベースは、川下製造業者がニーズとする高度化した製品づくりを相互理解する「ものさし」となり、川下製造業者と一体化した高度化を目指す。

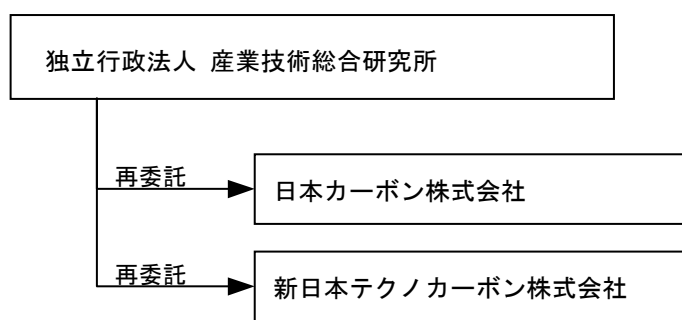
工業用カーボン材料製造の黒鉛化プロセスの物理特性をその場計測し、これまでにない技術データ解析・評価する。その技術データをものづくりの現場で培われてきたノウハウと融合してデータベースを構築し、デジタル化による技術伝承を行っていく。そして、成果の実用化として、黒鉛化炉の更新において黒鉛化プロセスの省エネルギー・時短などを目指す設計に活かしていく。

なお、「工業用カーボン高温物性の計測評価による製造・製品高度化の研究」は、平成 20 年 4 月より開始された法認定された研究開発事業である。そのため、法認定事業の2年間の研究開発の成果をここに報告する。

## 1-2 研究体制

### ● 研究組織：

本事業は、関東経済産業局から独立行政法人 産業技術総合研究所が事業管理者として委託され、さらに産業技術総合研究所から中小企業者である日本カーボン株式会社ならびに新日本テクノカーボン株式会社に再委託される形の研究組織(共同体)を形成した。



### ◆ 総括研究代表者(PL)：

独立行政法人 産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門  
主任研究員 岩下 哲雄

### ◆ 副総括研究代表者(SL)：

日本カーボン株式会社 富山工場 製造部  
品質保証課長 坂本 淳一

### 1-3 成果概要

#### ● 工業用カーボン材料の高温物性評価

産業技術総合研究所で開発してきた高温物理特性の計測装置を用いて、共同体である中小企業が様々な条件で実際に工業的に調製した種々のカーボン材料の高温物性を計測し、調製条件が高温物性に与える影響をデータベース化した。その結果、以下のことがわかった。

- ① 室温での物性値が同様な材料であっても、高温での物性値およびその温度依存性は、調製条件で異なることがわかった。電気抵抗と熱伝導性の高温での温度依存性は、黒鉛結晶性に強く影響を受けている。結晶構造パラメータとしては、黒鉛化度  $P_1$  が温度依存性と相関が良く、調製条件が高温物性に与える影響のデータベースを構築するうえでひとつの指標となった。
- ② カーボン材料の高温での機械的特性は、カーボン材料のかさ密度および細孔構造に強く影響を受けた。特に、気孔率が小さく、平均細孔半径も小さいカーボン材料ほど室温での強度、弾性率が高い。しかしながら、気孔率が小さく材料の弾性率は、比較的低温から低下し、材料は変形しやすくなる。これとは逆に、気孔率がある程度大きく、細孔容量が多い材料は、高温で強度、弾性率が増加し、その増加割合は細孔構造の影響を受けている。

#### ● カーボン材料の高温熱処理(黒鉛化)にともなう物性変化

カーボン材料の製造の高温熱処理工程である黒鉛化にともなう熱伝導性および電気抵抗の変化をその場計測し、エックス線回折による結晶構造解析から考察した。その結果より、カーボン材料の熱伝導と電気伝導現象は、キャリアが、各々フォノンと電子と異なるので、熱処理にともなう現象自体も、さらに、温度依存性が変化を示す熱処理温度が微妙に違うことがわかった。

#### ● 高温における熱膨張計測装置の開発と実測評価

「耐火物の熱膨張試験方法(JIS R2207)」で示されている装置構成と操作を参考にして、2000°Cを超える超高温での熱膨張による伸びを計測する装置を新規に開発した。今回開発した装置の試験片を支持する管と伸び変位計測のための検出棒の材質は、超高温に耐える等方性黒鉛材料としなければならなかった。2000°Cを超える超高温のため、基準となる熱膨張データが存在しないので、試験操作方法等の工夫も必要であった。

任意の温度で保持しながらステップ状に昇温していくときの伸び量を計測する試験方法を採用し、各温度間での平均線熱膨張係数を算出した。得られた熱膨張係数の値は、比較的高めの数値が得られたと推察している。測定精度を高めるために、さらなる技法の確立が必要と考えている。

熱膨張係数の値およびその温度依存性もまた使用したカーボン材料の調製条件に影響す

る結果が得られた。

#### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

本研究開発における問い合わせ先は、本事業の総括代表研究者である  
独立行政法人 産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門 岩下 哲雄 までお願い  
いたします。連絡先は、以下のとおりです。

〒305-8568

茨城県つくば市梅園1-1-1

産業技術総合研究所 つくば中央第二事業所

計測フロンティア研究部門 岩下 哲雄

TEL: 029-861-5590、FAX:029-861-5882

E-mail: n-iwashita@aist.go.jp

## 第2章 工業用カーボン実材料の高温における物理諸特性へ 及ぼす調製条件の影響のデータベース構築

### 2-1 種々の工業用カーボン材料の高温における機械特性、電気抵抗、熱伝導変化の計測

#### ●使用したサンプル

使用したカーボン材料のサンプルリストを表2-1に示す。サンプルコードの頭文字が「S」のサンプルは、高温物性計測のベースとなるサンプルで主に市販試料を選択し、カーボン材料の高温物性の特徴を把握するために使用した。頭文字が「T」の材料は、実際のプラントを用いて調製された工業用カーボン材料である。ここで強調したいことは、実験室レベルの少量で調製された試作品ではなく、実際のプラントを用いた材料(実材料)ということである。それらは、種々のピッチコークスを主原料として様々な混合条件、成型条件下で調製されたものである。この「T」シリーズのサンプルは、微細なコークス粒から調製されたカーボン材料で、サンプル TK を除いて最終的に 3000°C 付近の熱処理(黒鉛化処理)を施されたものである。頭文字が「N」のサンプルは、針状コークスおよび粗粒塊状コークスを主原料とし、押し出し成型によって得られるカーボン材料である。サンプル NA、NB、NC は、主に黒鉛化処理を行っていない焼成品サンプルで、高温熱処理(黒鉛化プロセス)にともなう物性変化を計測する目的で用いたものである。

表2-1 本研究で使用したサンプルリスト

サンプルコード	説明	最終熱処理	測定項目
SA	メソカーボンマイクロビーズを主原料とする等方性黒鉛材料(市販材料)	黒鉛化処理	細孔構造分析 曲げ試験 電気抵抗 熱伝導性
SB	熱硬化性樹脂を主原料とするガラス状炭素材料(市販材料)	2600°C処理	細孔構造分析 曲げ試験 電気抵抗 熱伝導性
SC	石油系微粒コークスを主原料とする等方性黒鉛材料(市販材料)	黒鉛化処理	細孔構造分析 電気抵抗 熱伝導性
SD	石炭系微粒コークスAを主原料とする等方性黒鉛材料(市販材料)	黒鉛化処理	引張試験
SE	石炭系微粒コークスBを主原料とする等方性黒鉛材料(市販材料)	黒鉛化処理	引張試験



SF	石炭系微粒コークスCを主原料とする 等方性黒鉛材料(市販材料)	黒鉛化処理	引張試験
TA	石炭系微粒コークスA+方式①混合 +CIP成型品	黒鉛化処理	電気抵抗 熱伝導性
TB	石炭系微粒コークスB+方式②混合 +CIP成型品	黒鉛化処理	細孔構造分析 曲げ試験 電気抵抗 熱伝導性 熱膨張試験
TC	石炭系超微粒コークスB+方式②混 合+CIP成型品	黒鉛化処理	細孔構造分析 曲げ試験 電気抵抗 熱伝導性
TD	石炭系微粒コークスC+添加物+方 式①混合+CIP成型品	黒鉛化処理	電気抵抗 熱伝導性
TE	石炭系微粒コークス(B+D)+方式② 混合+CIP成型品	黒鉛化処理	電気抵抗 熱伝導性
TJ	石炭系超微粒コークスC+添加物+ 方式①混合+CIP成型品	黒鉛化処理	細孔構造分析 曲げ試験
NA	針状コークス+押出成型品 (押出方向と並行にサンプリング)	炭素化焼成	細孔構造分析 熱伝導性
NB	針状コークス+押出成型品 (押出方向と垂直にサンプリング)	炭素化焼成	細孔構造分析 熱伝導性
NC	塊状コークス+押出成型品 (押出方向と並行にサンプリング)	炭素化焼成	電気抵抗 熱伝導性
ND	針状コークス+押出成型品 (押出方向と並行にサンプリング)	黒鉛化処理	熱膨張試験
NE	針状コークス+押出成型品 (押出方向と並行にサンプリング)	黒鉛化処理	熱膨張試験

●細孔構造解析

表2-2に水銀圧入法による細孔構造の解析の結果を示す。水銀圧入法による平均細孔径値は、いくつかの算出方法がある。表2-1の平均細孔径値は、細孔径分布曲線のピーク値に相当する値を選択した。なおサンプルSBの平均細孔径は、ピーク位置が観察されないため記録無しと表現した。

表2-2のかさ密度の項目の括弧内の数値は、我々が別の手法で計測した結果である。サンプル SA に若干の違いが見られる他には、大差は無いと判断している。表2-2に示した累積細孔容積、平均細孔径、細孔径分布、気孔率など細孔構造解析の結果は、高温での曲げ試験による機械的特性に及ぼす影響を考察した。

表2-2: 水銀圧入法による細孔構造の解析結果

サンプルコード	累積細孔容積 (ml/g)	平均細孔半径 ( $\mu\text{m}$ )	かさ密度 (g/ml)	見かけ密度 (g/ml)	気孔率 (%)
SA	0.14	0.6177	1.67 (1.90)	2.19	24
SB	0.012	---	1.48 (1.48)	1.51	2
SC	0.12	1.2417	1.72 (1.78)	2.18	21
TB	0.099	2.2268	1.77 (1.78)	2.14	18
TC	0.080	1.1897	1.82 (1.84)	2.13	15
TJ	0.041	0.5704	1.95 (1.97)	2.12	8
NA	0.11	2.8934	1.66 (1.63)	2.04	18
NB	0.10	2.6881	1.68 (1.64)	2.04	17

●エックス線粉末回折法による結晶構造解析

サンプルは、必要に応じて JIS R7651 法に準拠したエックス線粉末回折による結晶構造解析を行った。因みに、JIS R7651 法は、産業技術総合研究所が主管として策定した規格である。表2-3にサンプル SA、SB および SC の JIS R7651 法に準拠したエックス線粉末回折による黒鉛結晶構造の解析結果を示す。

表2-3 JIS R7651 法による黒鉛結晶構造解析結果

	SA	SB	SC
$d_{002}$ [nm]	0.3369	0.3482	0.3363
$L_c$ [nm]	40	3	53
$L_a$ [nm]	41	3	68
$P_1$	0.45	< 0.10	0.56

熱硬化性樹脂から調製されたサンプル SB は、黒鉛結晶構造が発達しない材料である。炭素六角網面の大きさ( $L_a$ )、積層枚数( $L_c$ )が非常に小さい。網面の積層の平均面間隔( $d_{002}$ )が 0.34nm 以上であり、黒鉛的積層をしている確率、黒鉛化度  $P_1$  も小さい。メソカーボンマイクロビーズおよびピッチコークスを主原料とするサンプル SA および SC は、程度がそれぞれ異なるものの黒鉛結晶構造が発達するカーボン材料である。わずかに SC のほうが黒鉛化度  $P_1$  も高く、結晶子サイズも大きく、さらに平均面間隔  $d_{002}$  も理想黒鉛結晶の値 0.3354nm に近い。

#### ●電気抵抗計測試験

高温での電気抵抗計測装置は、産総研で開発したものである。計測装置電気炉内のジグの写真を図2-1に示す。電気抵抗測定の実験片の形状は 10×10×120 mm の角棒とした。厚みのあるサンプル調製が困難なサンプル SB のみ 4×10×120 mm とした。電気抵抗試験は、電気炉の中に黒鉛製のジグによって上下から試験片角棒を固定し、電圧端子間距離は、57 mm とし、黒鉛製のネジで固定した。測定は電圧・電流発生器とデジタルマルチメーター(DMM)を GPIB 制御し 60 秒間隔で行った。測定電流は±100 mA とし、測定するときだけ電流を流し、正負電圧の電位差から抵抗を算出した。計測システムの校正は、10mΩ の標準抵抗器を利用して、計測前に回路をチェックした。加熱・冷却速度は 20°C/min とし、目的の温度または最高温度(2700°C)で 10 分間保持した。温度計は、高温(1000~3000°C)用として光温度計を、低温(0~1400°C)用として R 型熱電対を電気炉内に挿入して計測した。両方の温度計のデータを統一する基準温度は 1200°C とした。

サンプル SA、SB、および SC の抵抗率の温度依存性を図2-2に示す。図からもわかるように、カーボン材料の電気抵抗の温度依存性は、サンプルの種類によって異なる。熱硬化性樹脂から調製されたサンプル SB は、黒鉛結晶構造が発達しない材料で電気抵抗が大きい。このような黒鉛結晶が発達しないカーボン材料の電気抵抗は、温度の上昇とともに小さくなる、いわゆる半導体的挙動をとる。メソカーボンマイクロビーズおよびピッチコークスを主原料とするサンプル SA および SC は、黒鉛結晶が発達することにより、電気伝導をつかさどる  $\pi$  電子の量、および移(易)動度が大きくなることから電気抵抗は比較的小さい。これらのカーボン材料の電気抵抗の温度依存性は、1000°C 付近で極小を示す複雑な挙動を示す。極小値を示したのち電気抵抗は、再び温度上昇とともに大きな値となる。このように黒鉛結晶がある程度

発達したカーボン材料の電気抵抗は温度上昇とともに「V」字曲線を描くことが特徴である。

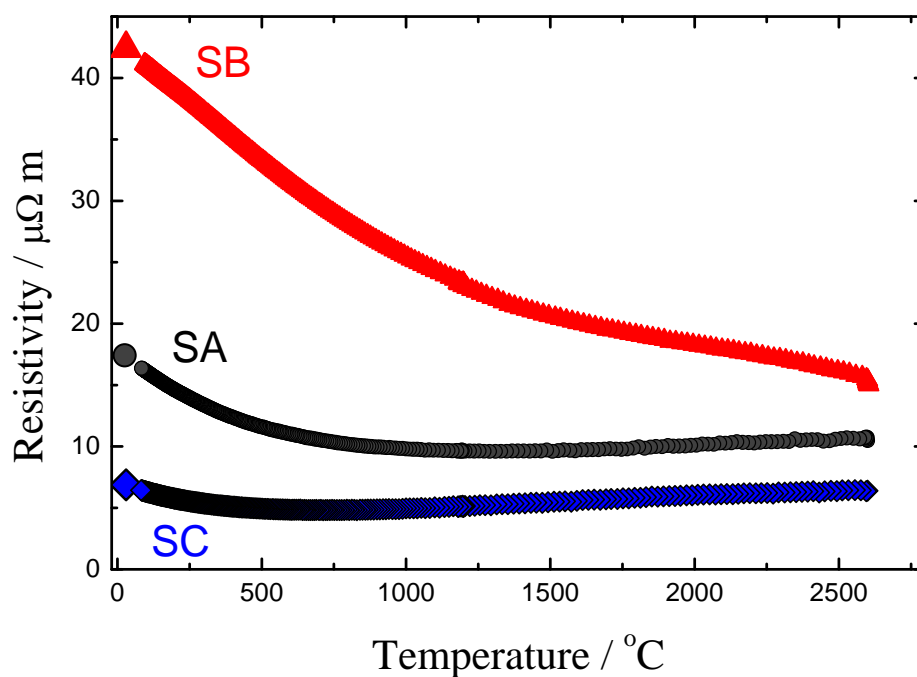
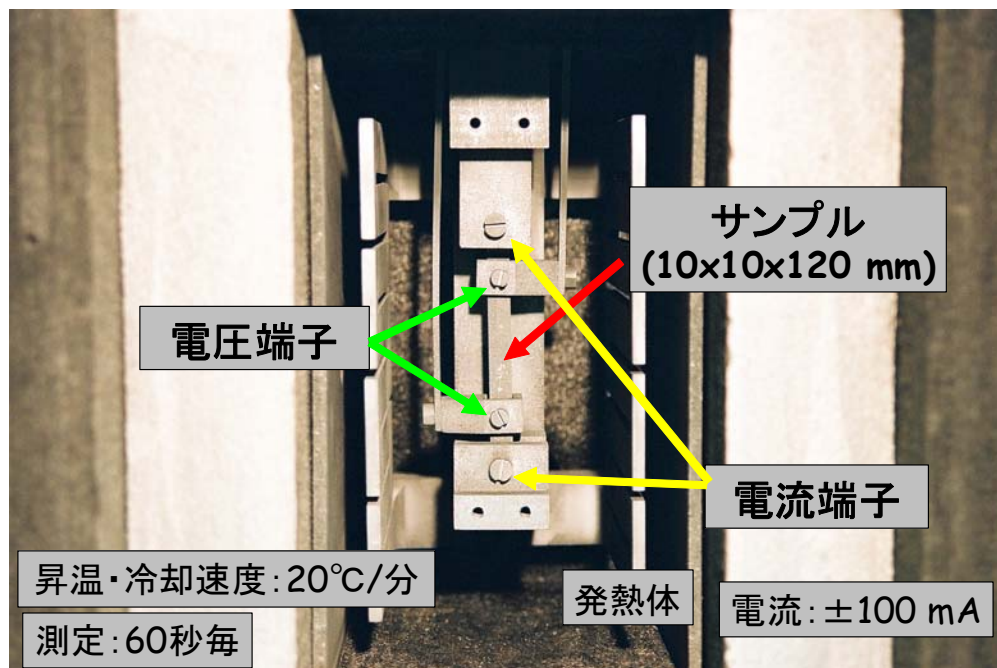


図2-2 サンプル SA、SB および SC の電気抵抗の温度依存性

### ●熱伝導性試験

熱伝導試験の試験方法は、「ファインセラミックスのレーザーフラッシュ法による熱拡散率、比熱容量、熱伝導率試験方法(JIS R1611)」に準拠した。試験装置は、産総研が所有するアルバック理工社製 特注の TC7000-UVH を用いた。装置の概観および電気炉内部のジグの写真を図2-3に示す。熱拡散率測定の場合の試験形状は、直径 10 mm × 厚さおよそ 2 mm のディスクである。高温での熱拡散率の測定は、超高温加熱炉の中でレーザーフラッシュ法にて行った。超高温域の測定のため温度測定は、光温度計を用いた。熱源は発振波長 694.3 nm のルビーレーザーを用い、発振時間は 0.5 ms 以下とした。目的の温度まで加熱した後、その温度で 10 分間保持し、その後にレーザーを照射して測定を行った。

産総研が所有する熱伝導性試験装置は、1000℃以上の高温用であり、室温など低温の計測ができない。室温および 1000℃以下での熱伝導性試験は、レーザーフラッシュ法の他にも手法があるが、本研究では同じレーザーフラッシュ法で評価を行うために室温および 500℃での計測は、試験装置を製作したアルバック理工株式会社を外注依頼した。なお、同時に熱伝導性評価に必要な比熱容量も今回測定した。

図2-4にはサンプル SA、SB、SC の熱拡散率の温度依存性と室温の値で規格化した相対プロットを示す。

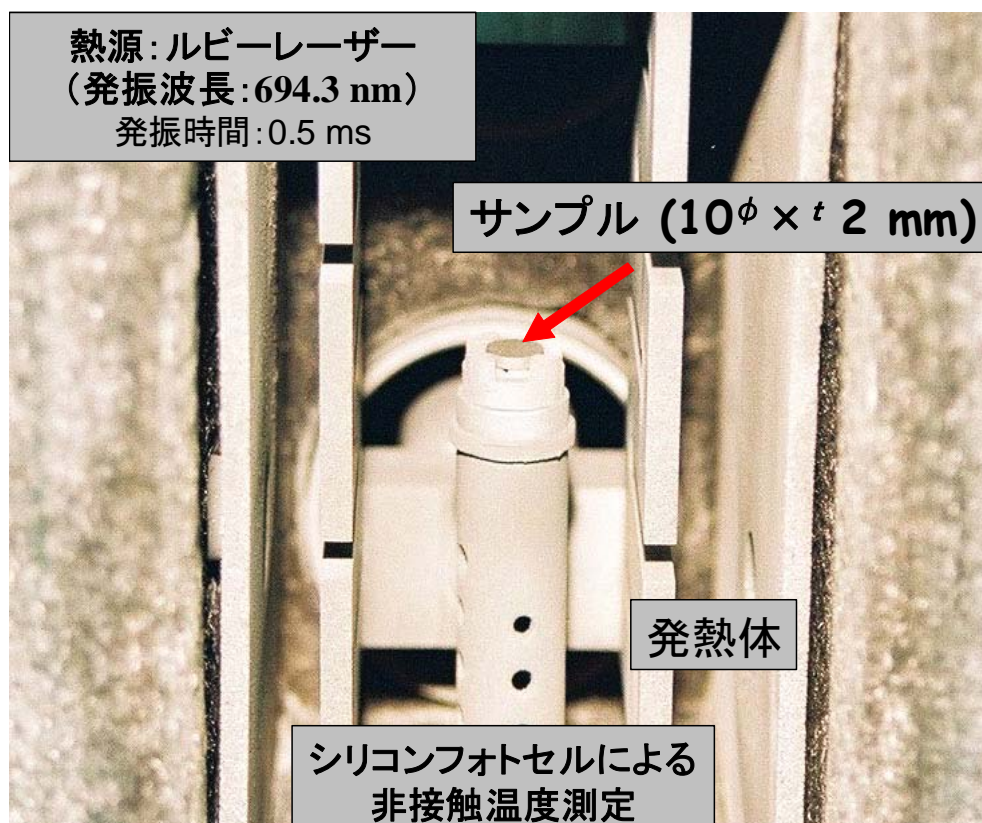


図2-3 高温熱定数計測装置 電気炉内部

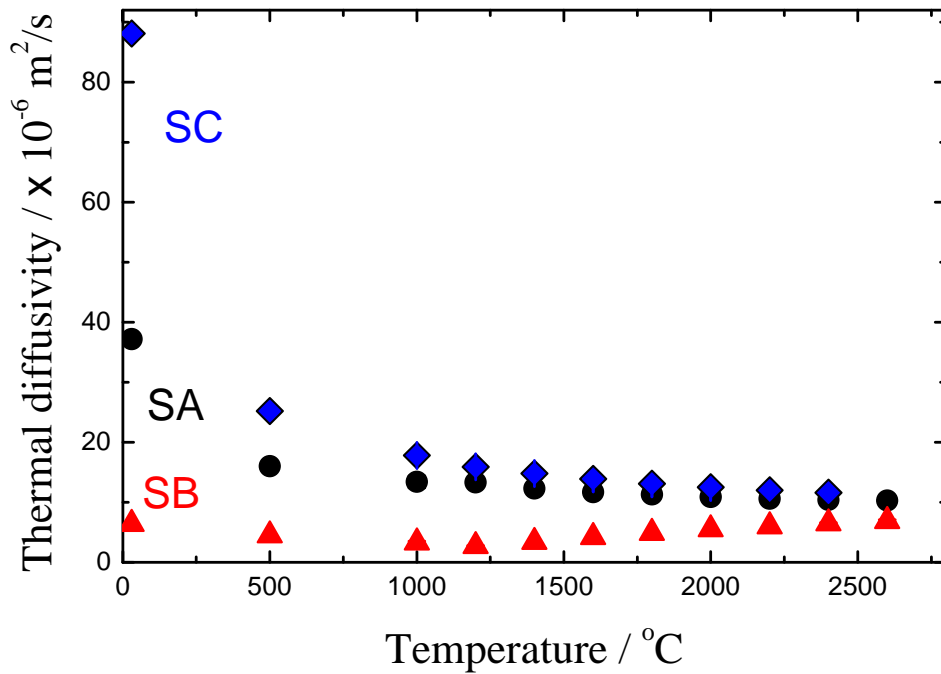


図2-4-1 サンプル SA、SB および SC の熱拡散率の温度依存性

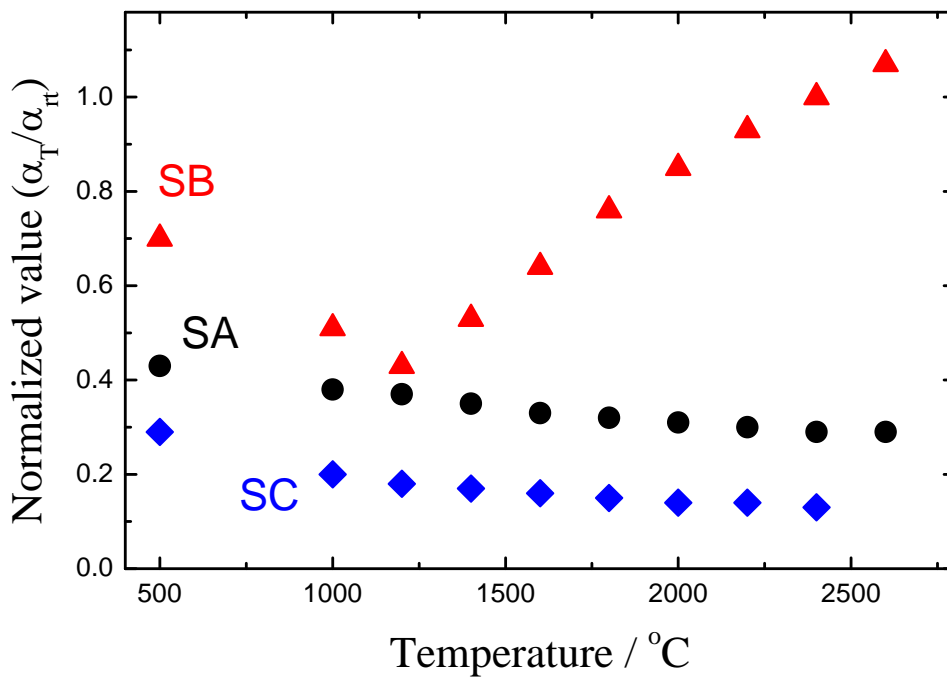


図2-4-2 室温の値で規格化したサンプル SA~SC の熱拡散率の温度依存性

熱拡散率の値は、電気抵抗と逆にサンプル SC が高い値を示す。サンプル SC の温度依存性は、温度上昇とともに単調に低下する傾向が示され、サンプル SB の場合は、1200°C 付近で極小値を示している。これらは、電気抵抗の温度依存性のまったく逆の関係を示している。室温の値で規格化するとその傾向が良く理解できる。

金属材料の場合、熱伝導および電気伝導の温度依存性は、類似しているが、カーボン材料のそれらの高温域での温度依存性は傾向が大きく異なる。これは、熱と電気を伝えるキャリアが異なるためと推察される。熱のキャリアは、格子振動に基づくフォノンであり、後者の電気は、 $\pi$  電子である。これらキャリアの違いがカーボン材料の高温物性を大きく左右する。

表2-4には室温と500°Cにおける熱拡散率および比熱容量の測定結果、さらに熱拡散率、比熱容量の両者とかさ密度の積から求められる熱伝導率の値もあわせて表記した。

表2-4 室温および500°Cにおける熱伝導性測定結果

コード	かさ密度	温度 [°C]	熱拡散率 [ $\times 10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s]	比熱容量 [J/g·K]	熱伝導率 [W/m·K]
SA	1.90	27	37.2	0.524	36
		500	16.0	1.149	34
SB	1.48	27	6.4	0.536	5
		500	4.5	1.212	8
SC	1.78	27	88.1	0.560	83
		500	25.2	1.264	53

これらサンプルの室温の比熱容量は、0.5~0.6 J/g·K程度の値を示し、500°Cでほぼ2倍に増加する。Kellyのレビュー<sup>1</sup>によると、高結晶性黒鉛(グラファイト)の常温での比熱容量は0.83 J/g·K (= 10 J/mol·K)程度であり、今回の結果は、わずかにそれより低い。温度が500°Cになると比熱容量がおおよそ2倍になる結果は、Kellyの報告と一致する。黒鉛の高温の比熱容量は、500°C以上でも微増して2000°C付近で飽和するとされている。その飽和値は、室温の値の2.5倍程度である。このデータは1950年代の計測結果に対するレビューであり、現在のカーボン材料に対して適応されるかは、公表された計測結果がほとんど無い現状である。

500°Cになると比熱容量は倍増するのだが、サンプル SA と SC の熱拡散率は、逆に半減、またはそれ以下になることがわかった。これらのサンプルにおいて、その両者の積から得られる熱伝導率は、熱拡散率の低下の寄与が大きいため、500°Cおよびそれ以上の高温になると室温の値より減少している。他方、黒鉛結晶が発達していないサンプル SB では、高温での熱伝導率は、その絶対値は小さいものの、室温の値より高くなる傾向がある。

<sup>1</sup> B. T. Kelly: Physics of Graphite, Applied Science Publishers, London (1981)

### ●曲げ試験

高温曲げ試験に使用した装置の概観、電気炉内部およびジグを図2-5に示す。曲げ試験に使用する試験片の形状は、 $2.5 \times 5 \times 65$  mmとした。高温での材料試験のため、台座となるジグも支点および負荷圧子の丸棒も等方性黒鉛材料製である。四点曲げ試験は、支点間距離:51 mm、圧子間距離:17 mmで行い、支点および圧子の丸棒の直径は6 mmである。高温での試験の際には、真空中 1000°Cまで昇温させ、15 分間保持したのちアルゴンガスを導入し、目的の試験温度へ昇温させて 15 分間保持後に負荷を開始した。変位は、クロスヘッドの移動量を計測し、室温での寸法形状から計算した応力-ひずみ曲線の初期勾配より弾性率を算出した。試験のクロスヘッドスピードは、0.1、0.2 および 0.5 mm/min とした。

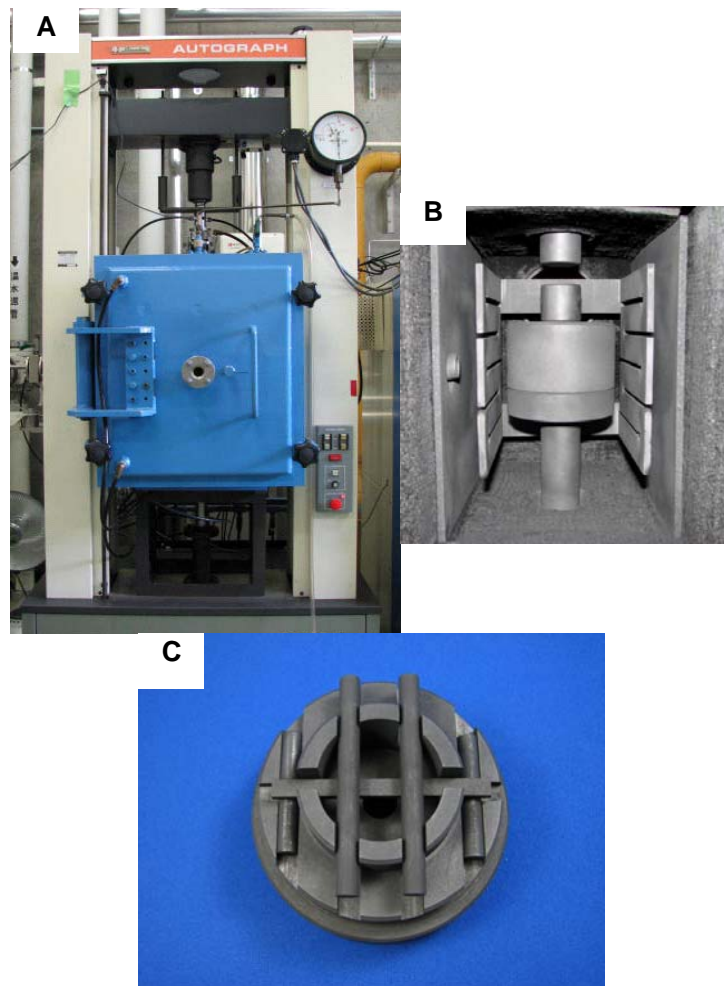


図2-5 高温曲げ試験装置の A: 外観, B: 電気炉内部, C: 試験ジグ



サンプルSAの高温曲げ試験の試験結果を図2-6に示す。荷重-変位曲線から分かるようにカーボン材料の機械的強度は、室温より強く、そして、変形し難くなっている。これは、カーボン材料独特の現象である。実在のカーボン材料は、コークス粒が結着した組織を有しており、それらを焼き固めるため、および黒鉛結晶を発達するために高温での熱処理を施している。高温での熱処理が終了して冷却する過程においてカーボン材料は、収縮などに起因して微細な亀裂(クラック)が生じる。これら微細なクラックは、高温で再膨張して、機械的強度を向上させ、さらには材料自身を変形しにくくさせる(換言すると、弾性率の向上)という説が一般的である。このような性質は、カーボン材料を熱処理材料として用いるメリットであるといえる。

しかしながら、これらの性質は、高温での機械的性質を計測するときの困難さを意味する。例えば、高温での機械的性質を調べるときに温度分布があると、最も高い温度で破壊が進行するのではなく、それより低温で破壊することになる。したがって、高温での試験はジグも含めて加熱する必要があり、装置は大掛かりなものになる。

先に述べた、カーボン材料に内在する微細なクラックが高温で再膨張して、機械的強度と弾性率を向上させるという説は、1970年代に出されたものであるが、その後詳細な研究成果がなく、この説を立証するにも技術データが乏しいことが現実である。

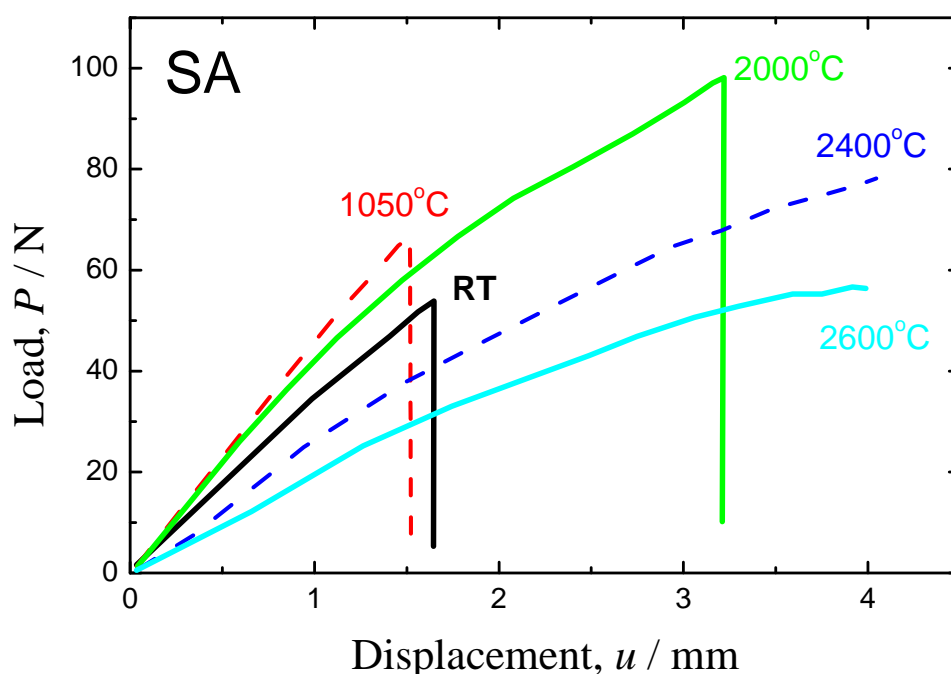


図2-6-1 サンプルSAの高温曲げ試験の荷重-変位曲線

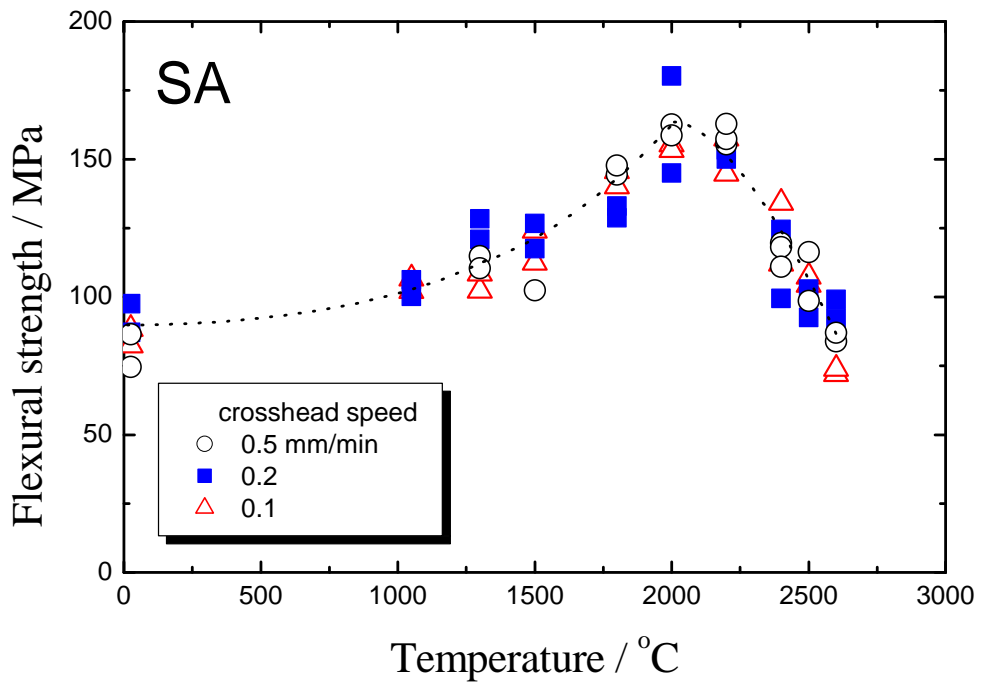


図2-6-2 サンプル SA の曲げ強度の温度依存性

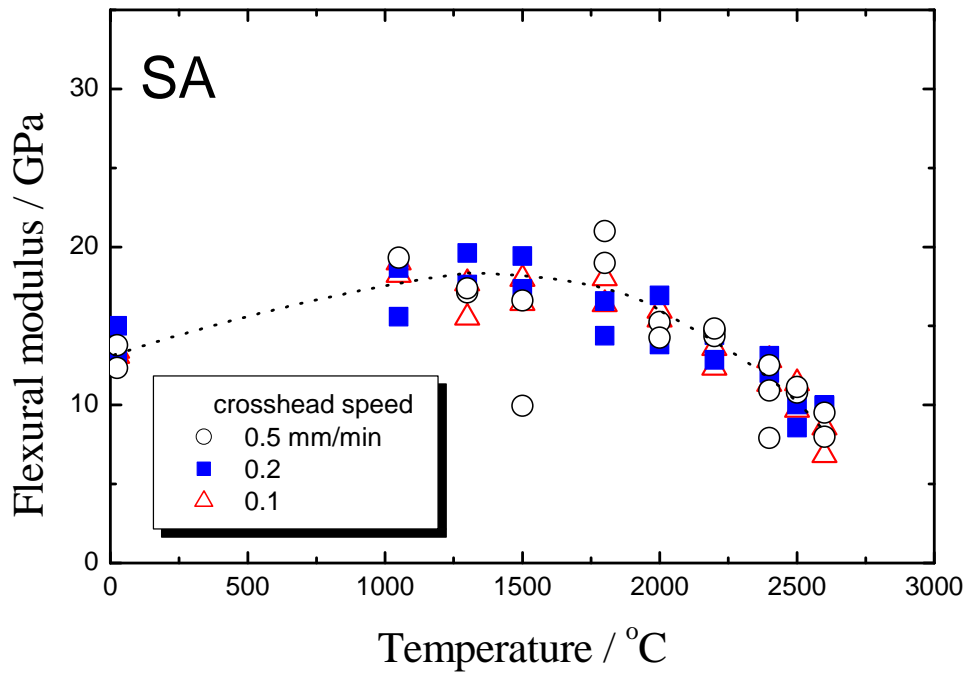


図2-6-3 サンプル SA の曲げ弾性率の温度依存性

サンプル SA の室温での曲げ強度は、100MPa 弱程度であるが、2200°Cではその 1.6 倍程度まで大きくなる。それより高温では、実際には曲げ応力による破断はおこらない。便宜的に試験中の最大荷重から計算した値をプロットした。他方、曲げ弾性率は、室温で 13GPa 程度の値が 1500°C付近で 18GPa に増加した。それ以上温度では、徐々に低下して 2400°Cでは室温の値より低下する。これは、高温になって変形しやすくなったというより、むしろ高い応力では塑性変形を示すようになったことに起因する。

熱硬化性樹脂を出発原料とし、材料中に細孔がほとんどなく、黒鉛結晶が発達していないサンプル SB は、室温での機械的性質は、ガラスのように脆性的な破壊現象を示す。我々の分野・業界ではこのような材料を「ガラス状炭素」と呼ぶ由来でもある。図2-8にサンプル SB の高温曲げ試験の試験結果を示す。サンプル SB の室温における曲げ強度は、100MPa である。この値は、高温でわずかに大きくなり 2200°Cで 120MPa となる。弾性率は、室温で 30GPa と高い値を示すものの、1000°C以上の高温では、単調に低下して、2500°Cでは室温の4分の1まで低下する。さらに特徴的なことは、超高温下の試験においてクロスヘッドスピードの影響が観察され、超高温の変形挙動に時間依存性があることがわかった。

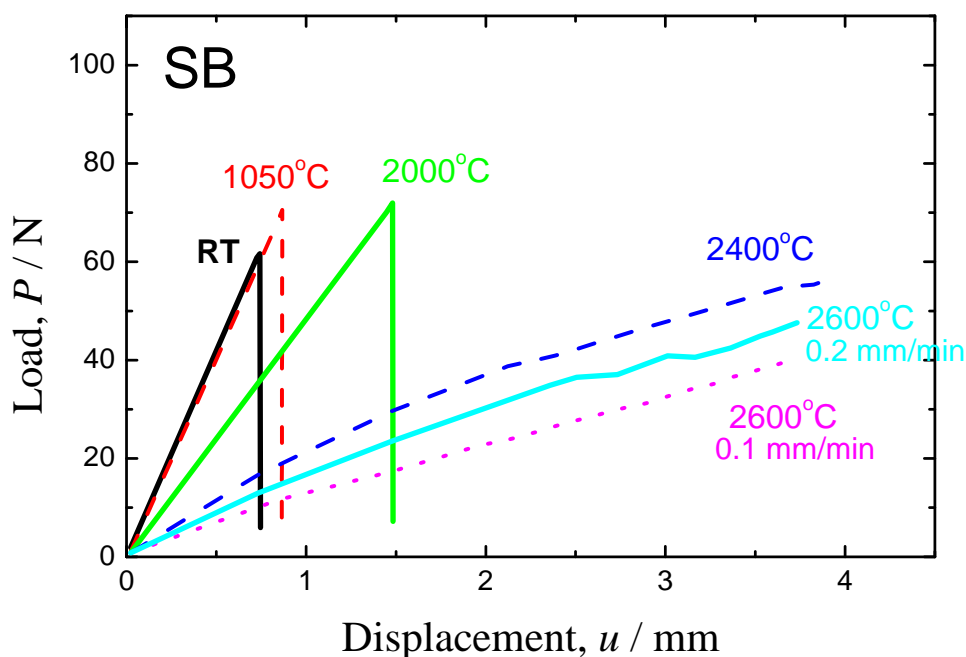


図2-7-1 サンプル SB の高温曲げ試験の荷重－変位曲線

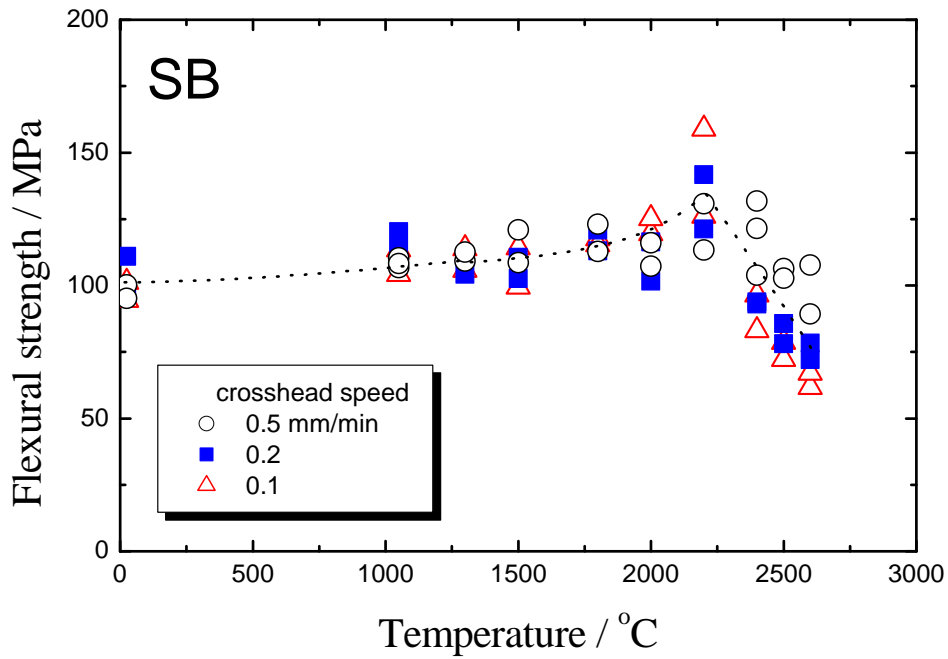


図2-7-2 サンプル SB の曲げ強度の温度依存性

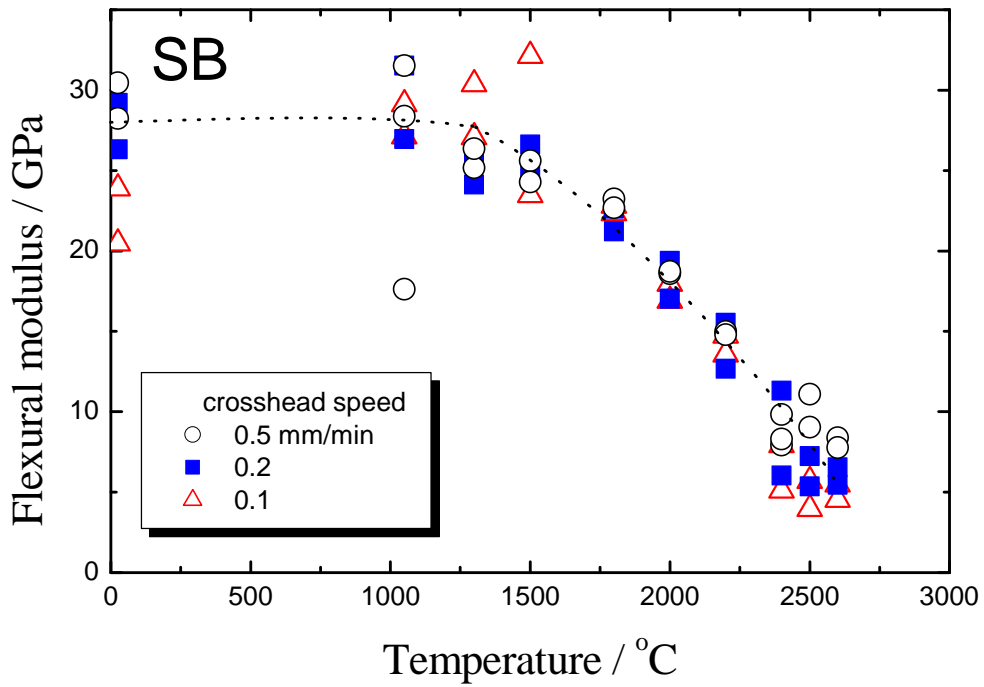


図2-7-3 サンプル SB の曲げ弾性率の温度依存性

## ●引張試験

2400°Cを超えた超高温での曲げ試験は、塑性変形が生じるために、強度を計測できなかった。そこで、このような塑性変形が観察される超高温でも機械的性質を調べるため、特殊な引張試験を行った。

高温引張試験に使用した装置の外観、電気炉内部とジグおよび試験片を図2-8に示す。試験片の形状は、全長 120 mm の特殊なダンベル型とし、荷重を受ける部分は直径 6mm である。高温での試験は、加熱中に生じる熱膨張による損傷を防ぐため、試験片に 10 kg の引張荷重を負荷しながらアルゴンガス雰囲気中で昇温させ、目的の試験温度へ昇温させて 15 分間以上保持後に試験を開始した。試験のクロスヘッドスピードは、0.5 mm/min とした。

表2-5にサンプル SD~SF の高温引張試験の数値結果を示す。2000°Cを超えると荷重-伸び曲線に非線形が観察されるようになり、2500°Cでは著しい延性が観察された。2500°Cでの試験後は、直径 6mm の細長い部分が粉々に破壊される場合もあった。延性を示す温度域での引張強度は、室温での2倍以上あることがわかった。延性の度合いは、サンプルのかさ密度や構成するコークスの粒径に依存すると考えられる結果が得られた。

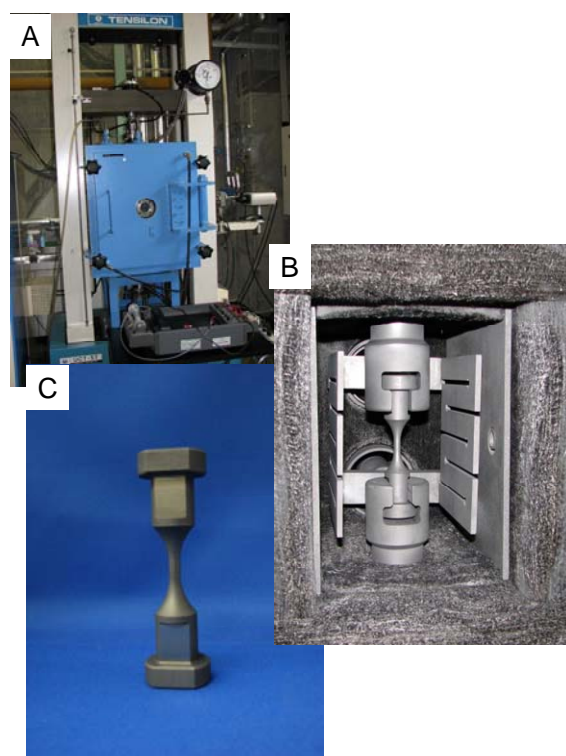


図2-8 高温引張試験装置 A: 外観, B: 電気炉内部, C: 試験片

表2-5 高温引張試験の結果

コード	試験温度 [°C]	最大荷重 [kgf]	破断のび量 [mm]	引張強度 [M Pa]
SD	室温（大気中）	125.4	0.432	43.1
	室温	142.4	0.553	48.5
	1010	145.2	0.542	49.9
	1600	168.1	0.519	57.1
	2000	200.6	0.568	68.1
	2200	200.6	0.623	69.7
	2500	253.9	1.735	86.3
SE	室温（大気中）	131.9	0.429	45.1
	室温	141.5	0.539	48.9
	1010	164.7	0.546	56.4
	1600	173.6	0.580	60.2
	2000	185.8	0.527	64.5
	2200	205.2	0.703	71.0
	2500	261.5	1.795	90.6
SF	室温（大気中）	135.1	0.447	46.4
	室温	147.3	0.579	50.2
	1010	156.8	0.558	53.4
	1600	162.9	0.522	59.2
	2000	198.9	0.595	67.1
	2200	206.4	0.728	72.3
	2500	290.6	2.579	99.1

## 2-2 新規調製条件の開発に応じた種々の工業用カーボン実材料の調製とデータベース構築

### 2-2-1 高温における電気抵抗および熱伝導性に及ぼす調製条件の影響

前節で述べてきたようにカーボン材料の物理特性の絶対値およびその温度依存性は、見た目は同じ「クロモノ」ではあっても、原料素材や製造条件に強く影響される。工業用に製造されるカーボン材料においても、主原料となるコークス類、混合する条件、成型方法など「調製」の条件によって得られた材料の物性は、特に高温特性は、微妙に変化してくる。そこで、ここでは、様々な条件で調製したカーボン材料を製造し、その高温物性を計測し、調製条件が物性に及ぼす影響をデータベース化して、ニーズに適した新規調製条件を見出すなどの発熱体用カーボン材料の高度化を目指した。

まず、サンプルTAからTEの5種類を新規に調製し、高温における電気抵抗および熱伝導性を調べた。5種類のサンプルのJIS R7651法によるエックス線回折構造解析結果を表2-6にまとめた。

表2-6 JIS R7651法による黒鉛結晶構造解析結果

サンプル	TA	TB	TC	TD	TE
$d_{002}$ [nm]	0.3368	0.3369	0.3376	0.3362	0.3360
$L_c$ [nm]	45	38	27	62	73
$L_a$ [nm]	54	51	31	54	60
$P_1$	0.50	0.50	0.35	0.45	0.54

サンプルTCは、他のサンプルと比較して、黒鉛化度 $P_1$ が小さい値で、平均面間隔 $d_{002}$ が比較的大きな値を示した。これは、サンプルTCが超微粒コークスから調製されている小さい粒の集合体で、粒の表面は結晶構造上の欠陥とみなされるため結晶性が低くなったと考えられる。一方、黒鉛結晶性の低いカーボン添加物を加えたサンプルTDは、エックス線回折ピークの積分強度から得られる黒鉛化度 $P_1$ は、サンプルTAおよびTBと比較して低い値であるが、002回折ピークの位置から求められる平均面間隔 $d_{002}$ はサンプルTAおよびTBの値より小さい。これは添加物がエックス回折図形への寄与する影響の差である。コークスを混合して得られたサンプルTEは、このシリーズの中で最も黒鉛化結晶性が良い。

これら5つの黒鉛化サンプルの電気抵抗の高温における温度依存性および室温の値で規格化したプロットを図2-9に示す。

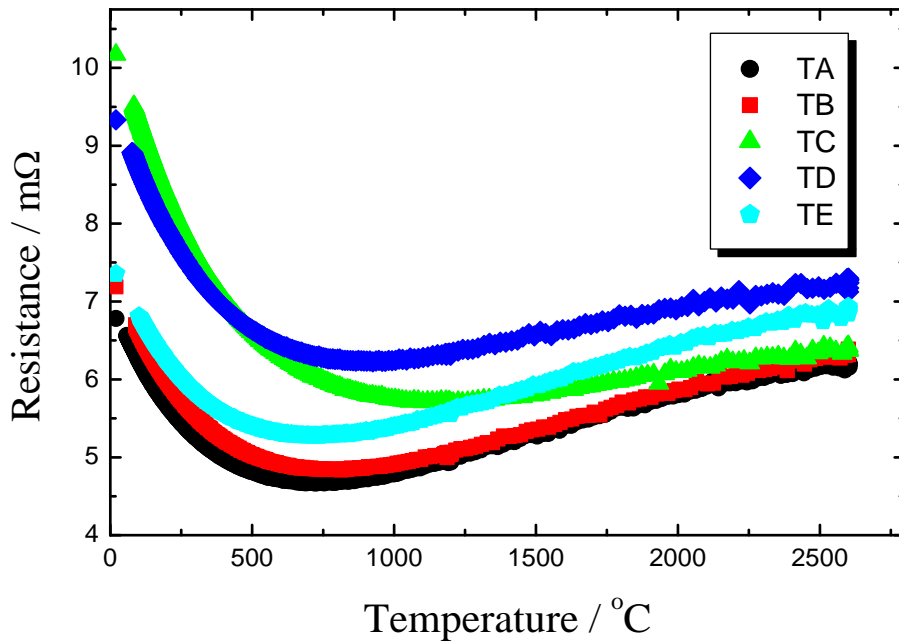


図2-9-1 サンプル TA~TE の電気抵抗の温度依存性

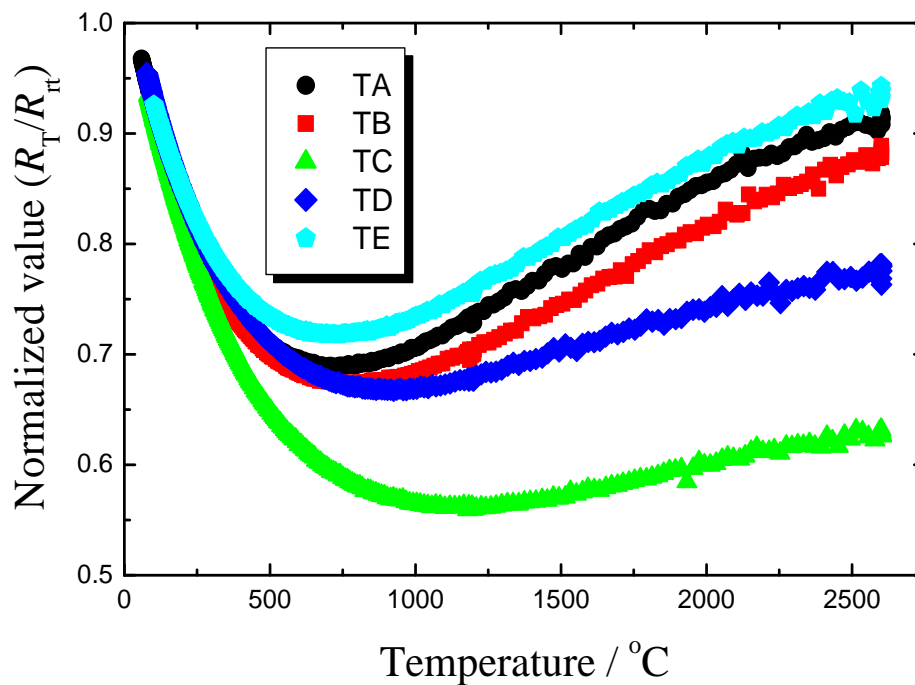


図2-9-2 室温の値で規格化したサンプル TA~TE の電気抵抗温度依存性



電気抵抗の温度依存性は、前節で紹介したサンプル SC と同様に、このシリーズのカーボン材料の電気抵抗は、温度上昇とともに「V」字曲線を描く。これらのサンプルの中で最も黒鉛化度の低いサンプル TC は、室温抵抗が高い。その次がサンプル TD である。しかしながら、これら5つのサンプルのなかで最も黒鉛化度の高いサンプル TE は、さほど抵抗値が低くない。室温の値で規格化プロットを見ると、室温から数百℃になるときの電気抵抗の変化は、5つのサンプルにおいてほぼ同じ傾きで低下している。これは、抵抗低下のメカニズムがこれらサンプルに依存しないことを意味しており、おそらくホッピング伝導によるキャリアの増加に起因すると思われる。このメカニズムによる抵抗の減少率は、黒鉛化度が比較的低いサンプルほど顕著に観察される(サンプル TC と TD)。他方、黒鉛化度の高いサンプル TE は、このメカニズムによる抵抗減少幅は小さく、比較的低温に極小値を示し、1000℃以上の高温での温度上昇とともに抵抗増加が顕著に観察される。2000℃越えたときの規格化された電気抵抗の値は、黒鉛化度の大きい順番になっている。この高温での抵抗増加の傾きがサンプルによって大きく異なっている。黒鉛化度が高いほど「V」字に挟まれる角度が小さく、黒鉛化度が低いサンプルほど「L」字のように高温における電気抵抗の増加の効果が小さい。これは、高温における電気抵抗増加のメカニズムがサンプルの黒鉛結晶性に強く依存されることを意味している。

図2-10には、これら5つのサンプルの熱拡散率の温度依存性を示す。室温と500℃の試験は、外注分析の結果である。室温の値と1000℃以上の熱拡散率の値は、6~10倍近い差があるので、図2-10には電気抵抗と同じように室温の値で規格化した相対値プロットも示している。

これらサンプルの室温での熱拡散率の値は、電気抵抗の値の高低順序とまったく逆で、サンプル TA が最も高い値で、サンプル TC が小さい値であった。電気抵抗と同様に黒鉛化度の最も良いサンプル TE の熱拡散率もまたこれら5つのサンプルの中で最も高いわけではなかった。ところが、500℃におけるサンプル TE の熱拡散率は、5つの中で最も高い値を示しており、次いで1000℃に上昇すると急激な熱伝導性の低下を示し、1000℃では再びサンプル TA おとび TB より低い値となっている。この現象の要因については、現段階では不明であるが、微粒コークスの混合に起因するものと推察される。

熱拡散率において、室温の値で規格化すると変化率が最も小さいのがサンプル TC であり、室温の値より減少率が大きいのが、500℃での試験結果を除いて、サンプル TE であり、電気抵抗の規格化した値の温度依存性と逆の傾向を示している。この図からもサンプル TE が1000℃以上の高温になると熱伝導性が著しく低下することが示唆される。

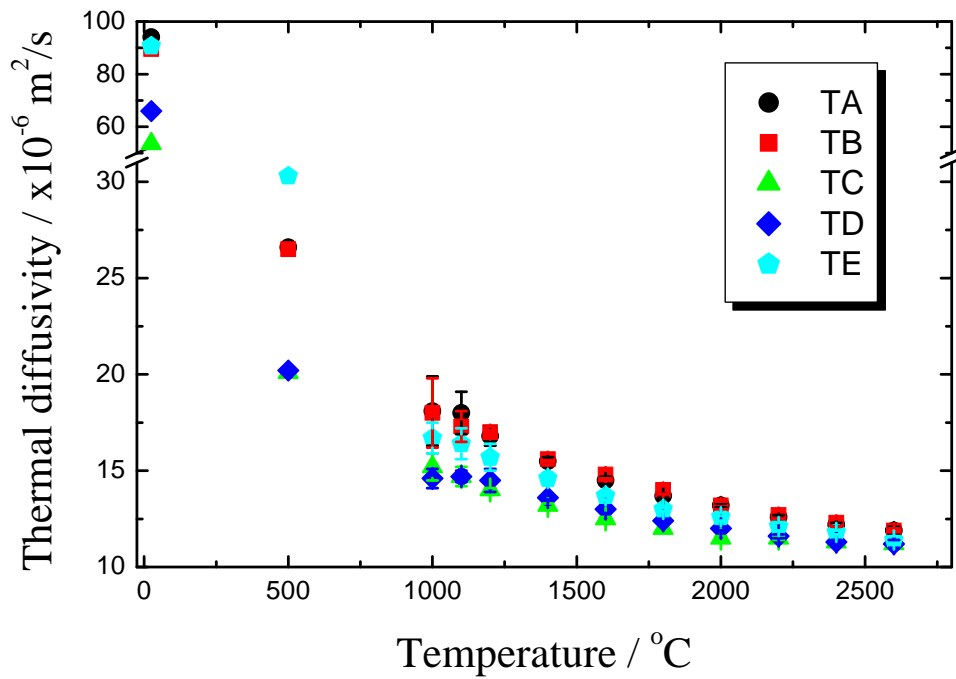


図2-10-1 サンプル TA~TE の熱拡散率の温度依存性

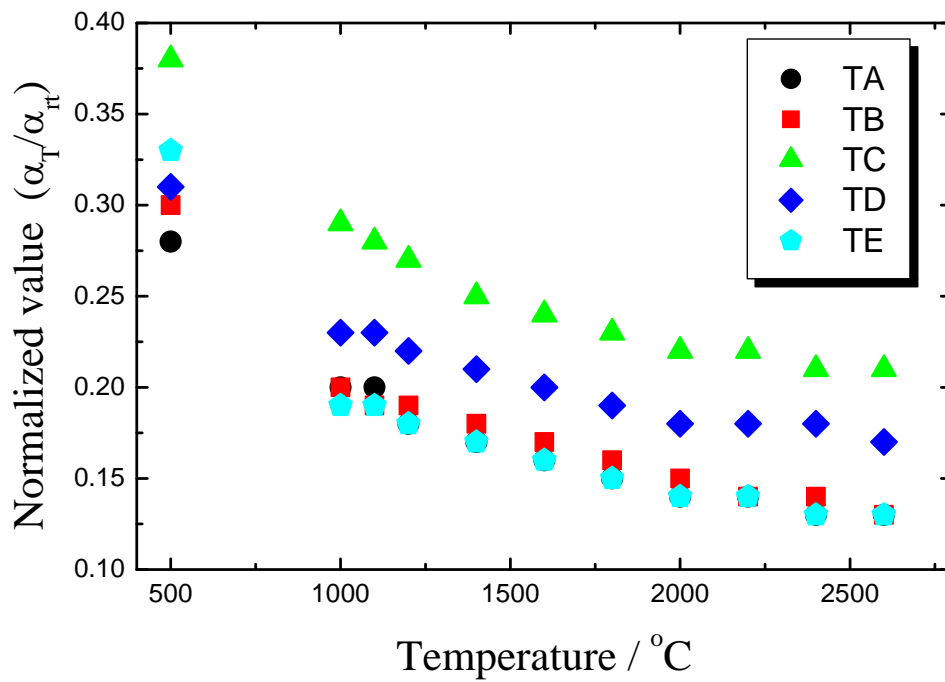


図2-10-2 室温の値で規格化したサンプル TA~TE の熱拡散率の温度依存性

表2-7には室温と500°Cにおける熱伝導性の測定数値結果を示す。サンプルTA~TEの室温の比熱容量は、0.5~0.6 J/g・K 程度の値を示し、500°C付近でほぼ2倍の 1.0~1.5 J/g・K に増加する。今回の試験結果で特徴的なことは、比熱容量の値においてもカーボン材料の黒鉛化度の依存性が見られることである。サンプル TC、TD の絶対値は低く、サンプル TE は、室温の値で 0.6 J/g・K を越す。

表2-7 室温および 500°Cにおける熱伝導性測定結果

コード	温度 [°C]	熱拡散率 [ $\times 10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s]	比熱容量 [J/g・K]	熱伝導率 [W/m・K]
TA	27	94.1	0.537	89
	500	26.6	1.244	58
TB	28	89.5	0.537	86
	500	26.5	1.214	57
TC	28	53.6	0.504	50
	500	20.1	1.119	41
TD	29	66.0	0.518	58
	500	20.2	1.167	40
TE	30	90.7	0.641	106
	500	30.3	1.427	78

## 2-2-2 高温における機械特性に及ぼす調製条件の影響

次は、かさ密度の異なるサンプル TB、TC および TJ を用いて、高温における曲げ試験を行った。迅速に試験を行うため、試験速度は 0.5mm/min のみとした。図2-11 にサンプル TB、TC および TJ の曲げ試験の応力-歪み曲線の温度依存性を示す。かさ密度 1.78 g/ml 気孔率 18%のサンプル TB は、高温になると曲げ強度と弾性率も高くなっている。塑性変形挙動を示す 2400°Cでさえも応力-歪み曲線の初期勾配は、室温と同程度である。かさ密度 1.84 g/ml、気孔率 15%のサンプル TC の弾性率は、サンプル TB より高い値を示した。かさ密度 1.94 g/ml、気孔率 8%とカーボン材料としては高密度材料であるサンプル TJ は、室温の曲げ強度が 90MPa、弾性率が 13GPa と3つのなかで最も高い値を示した。サンプル TJ で特徴的なのは、2000°Cの初期勾配が室温それよりも小さく、2400°Cになると勾配はさらに小さくなっていることである。

2400°Cでの曲げ試験で、これらのサンプルは破断しなかった。そこで、荷重を除去する挙動まで記録した。応力がゼロに到達するときの残留歪みの量に注目すると、かさ密度が高く気孔率の小さいサンプルほど残留変形が大きいことがわかる。

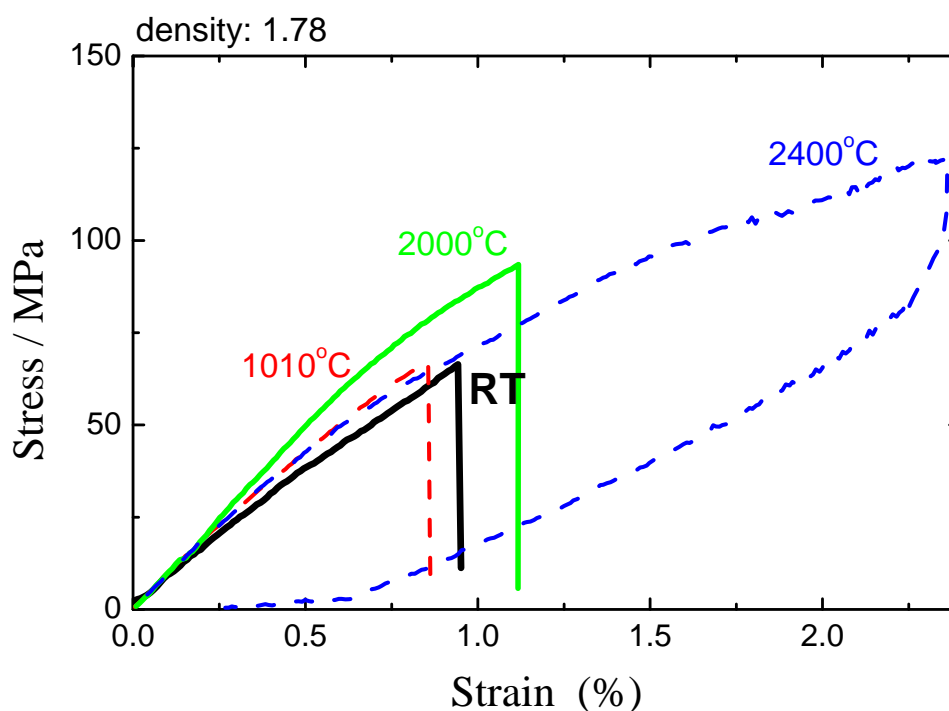


図2-11-1 サンプル TB の曲げ試験の応力-歪み曲線

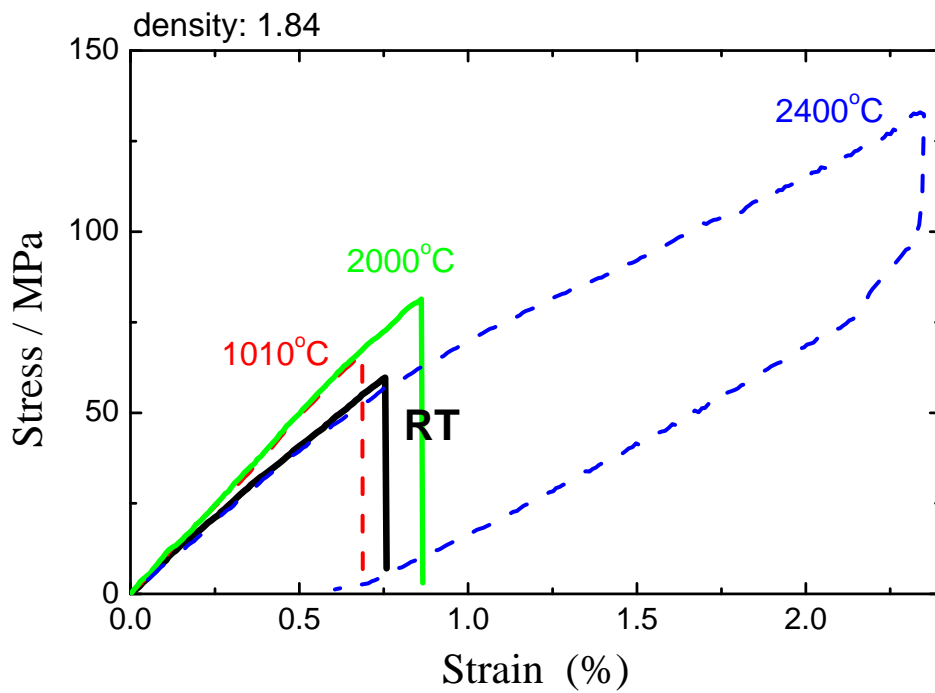


図2-11-2 サンプル TC の曲げ試験の応力-歪み曲線

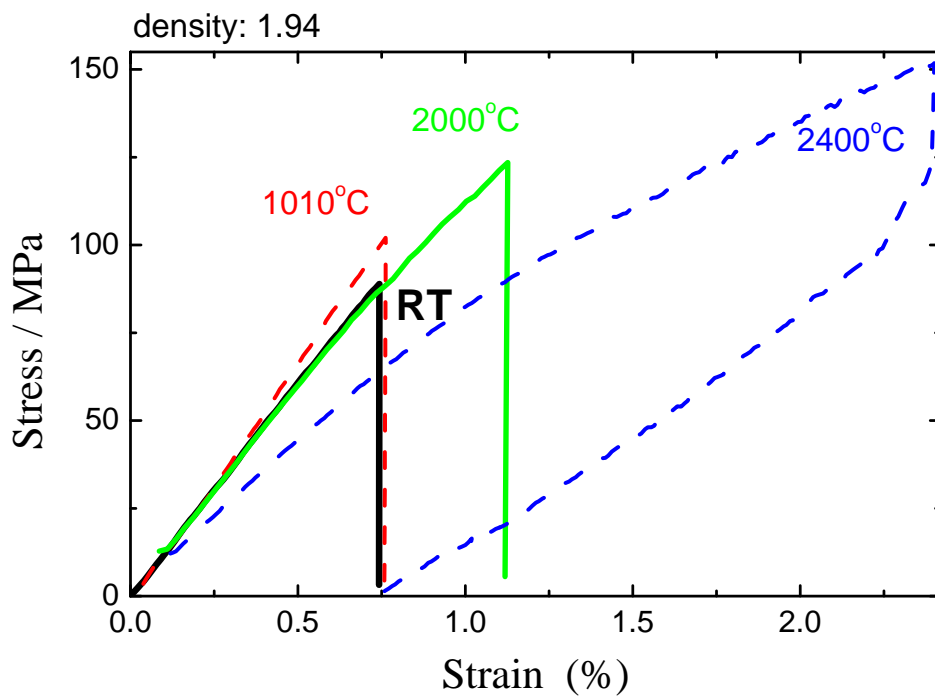


図2-11-3 サンプル TJ の曲げ試験の応力-歪み曲線

図2-12にはサンプル TB, TC, TJ の曲げ強度の温度依存性のプロットを示す。比較対象として、かさ密度 1.48 g/ml、気孔率 2%のガラス状カーボンサンプル SB の値もプロットした。図2-13には弾性率の絶対値の温度依存性と室温の値で規格化したプロットを示した。サンプルのかさ密度が高いほど曲げ強度と弾性率の値が高くなっているといえるが、ガラス状カーボンサンプルを考慮すると、かさ密度だけで機械特性を整理できない。むしろ、サンプルの気孔率をはじめ細孔構造の解析が重要となる。

さらに、高温での機械的特性を検討する場合には、細孔構造の解析が重要と考えられる。先に述べたように、高温でのカーボン材料の機械的特性は、室温の値より相対的に高くなる。その原因が、カーボン材料に内在する微細なクラックの影響とされている。室温での弾性率の値で規格化したプロットを見てわかるように、気孔率が比較的大きいサンプルほど、弾性率の上昇率が高くなっている。言い換えると、細孔が存在すると機械的性質の“上げシロ”があるとも言える。これとは逆に、気孔率の小さい材料ほど高温になると弾性率の低下が著しく、変形し易くなると表現できる。データのばらつきが比較的大きいけれども機械的強度に対しても同様なことが言えると思われる。

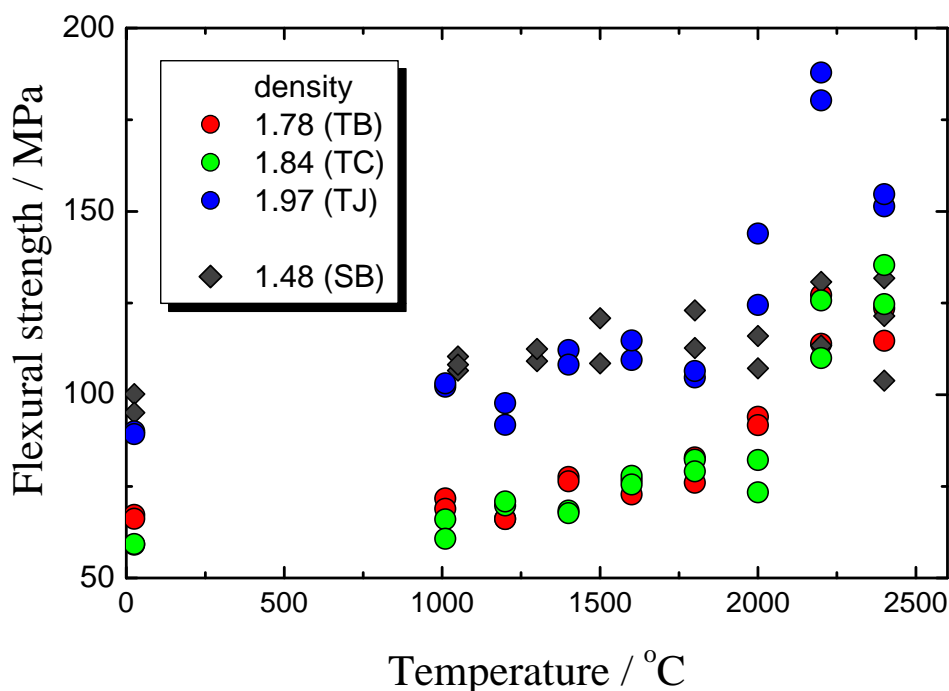


図2-12 サンプル TB、TC、TJ および SB の曲げ強度の温度依存性

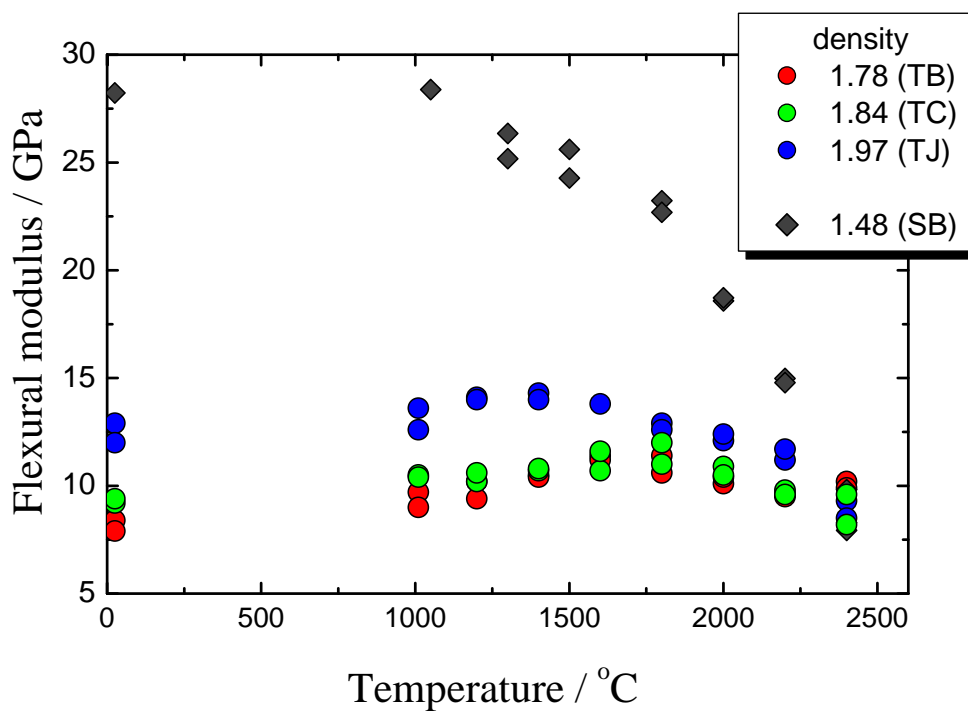


図2-13-1 サンプル TB、TC、TJ および SB の曲げ弾性率の温度依存性

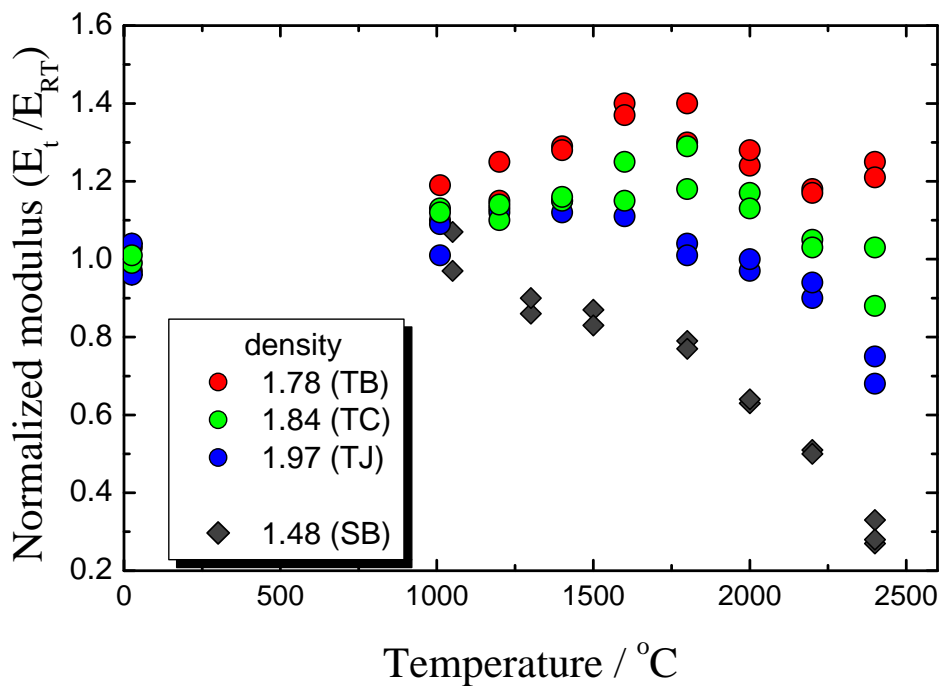


図2-13-2 室温の値で規格化したサンプル TB、TC、TJ および SB の曲げ弾性率の温度依存性

### 2-2-3 工業用カーボン製造時の高温熱処理にともなう物性変化のその場計測

前節までは、高温熱処理(黒鉛化処理)されたカーボン材料製品の高温における物性変化について計測をし、その調製条件がその物性変化に及ぼす影響をデータベース化する報告であった。この節では、工業用カーボン製造時の高温熱処理(黒鉛化)にともなう物性変化を上述した計測装置を用いてその場計測した結果を示す。工業用カーボン材料の高温熱処理は、カーボン材料に電流を流し、自身の抵抗加熱、いわゆるジュール加熱によって行われている。このような加熱方式の場合、温度上昇によってカーボン材料の結晶構造は変化し、それにともない電気抵抗や熱伝導性も変化するわけであるが、正確でかつ詳細なデータは、これまでに学術的にも報告された例がない。むしろ、この現象は、エンジニアリング的にノウハウや経験として技術が蓄積されており、カーボン工業規模の高温熱処理が実施されているのが現状である。

熱拡散率を測定する装置の温度を上げることによって、サンプルの熱処理が可能である。実際に温度を上げて計測すると熱拡散率は、温度の上昇とともに大きな値となっていく。いくつかの熱処理温度で処理したサンプルの熱伝導性温度依存性についても計測を行い、そのデータもあわせて図2-14に示している。

焼成品の熱拡散率は室温で、サンプル NA:  $5 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s、サンプル NB:  $3 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s である。ここで特筆することは、処理温度 1600°Cのサンプルと 2000°Cのサンプルでは熱拡散率の温度依存性が異なる傾向を示すことにある。

この挙動と結晶構造変化との相関性を調べるために、エックス線粉末回折による構造解析を行った。エックス線粉末図形を図2-15に示す。1600°C処理でさえも黒鉛の基本構造である炭素六角網面の積層に基づく 002 回折ピークが非常にブロードであるが確認される。しかしながら、炭素＝炭素結合が構築され、炭素六角網面の広がりに対応する 110 回折が明確に観察されるのは 2000°Cを超えてからになる。熱伝導性が変化するのとは、この結晶構造変化に基づいていると考えている。



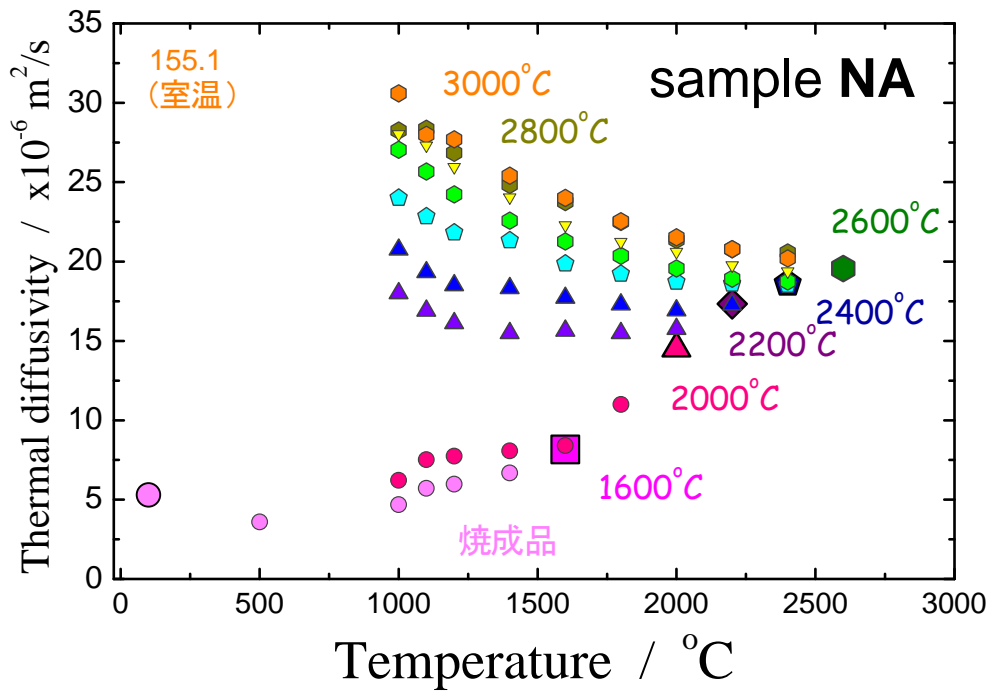


図2-14-1 サンプル NA の熱処理にともなう熱拡散率の変化

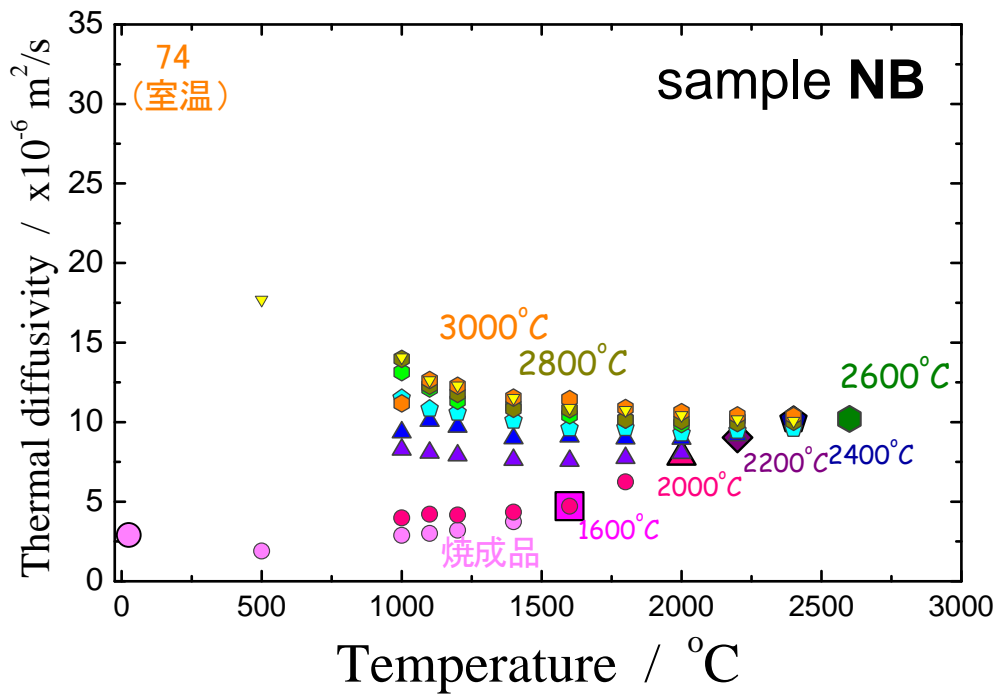


図2-14-2 サンプル NB の熱処理にともなう熱拡散率の変化

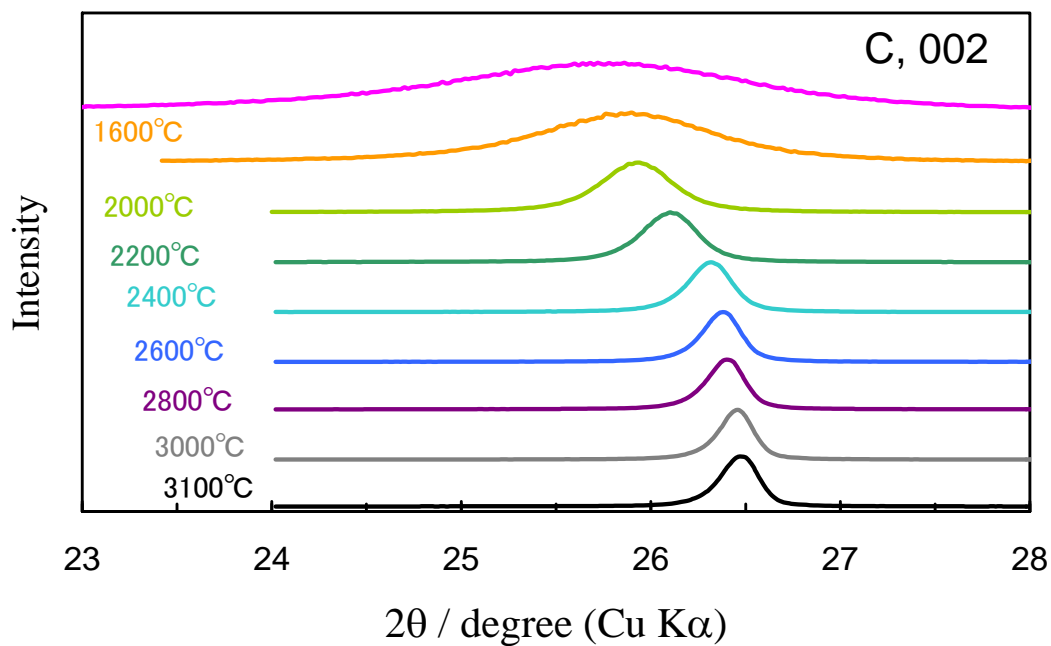


図2-15-1 各熱処理温度におけるサンプル NA の X 線回折粉末図形  
(002 回折ピーク)

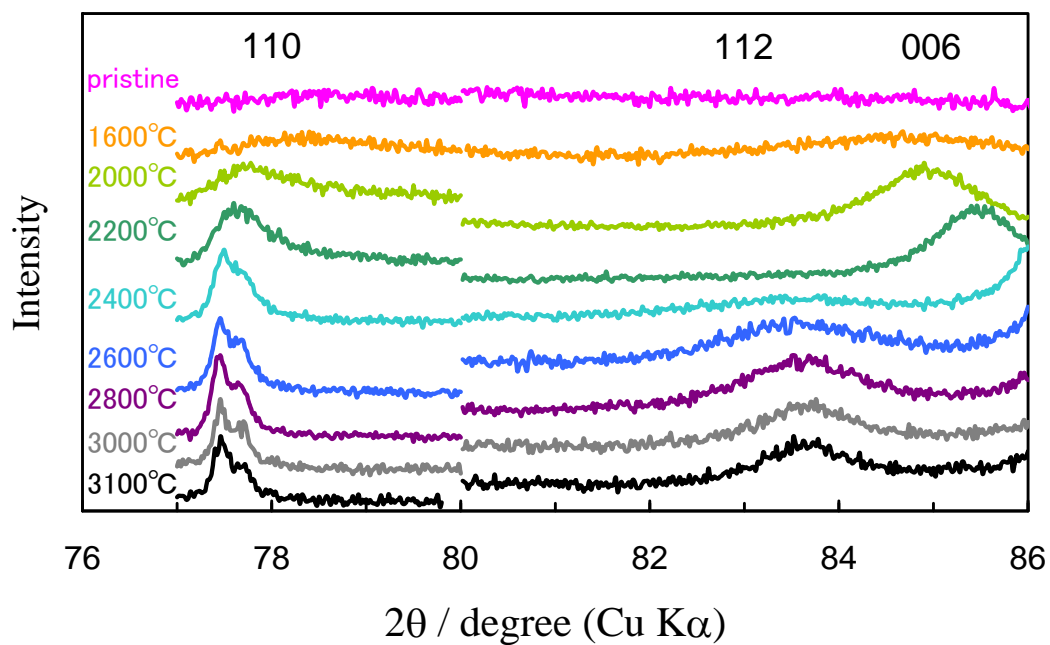


図2-15-2 各熱処理温度におけるサンプル NA の X 線回折粉末図形  
(110、112 および 006 回折ピーク)

構造解析の結果よりサンプル NA と NB に結晶構造的な差異が無いことがわかった。しかしながら、サンプル NA は、NB の2倍ほど高い値を示した。この NA と NB の熱伝導の差は、サンプリングの方向の違いによる影響である。NA は押出成型の押出方向が熱伝導方向であり、NB はそれとは垂直にサンプリングしている。押出成型の方向は、出発原料の針状コークスが並ぶ方向も制御しており、さらにミクロ的には針状(ニードル)コークスの長手方向は、黒鉛結晶の炭素六角網面を積極的に成長させた方向となる。我々は、この異方性現象を「配向」と呼ぶ。電炉製鋼に用いる人造黒鉛電極の場合、この配向があるため、電極円柱の軸方向(押出方向)と円柱中心から円周へ放射する方向(押出方向と垂直方向)の熱伝導や電気抵抗など物性が異なる。

室温と500℃における比熱容量など熱伝導性の計測結果を表2-8に示す。押出方向と垂直にサンプリングしたNBの比熱容量が室温で、0.7~0.8 J/g・K、500℃で1.6~1.9の値を示し、しかも焼成品のほうが高い値を示していた。これは驚くべき結果であって、原因はわからない。その結果として、押出方向と垂直方向にサンプリングしたサンプルNBの焼成品の熱伝導率は、サンプルNAの焼成品の熱伝導率と同等の値となっている。

表2-8 サンプル NA および NB の室温および 500℃における熱伝導性測定結果

コード	熱処理	温度 [°C]	熱拡散率 [ $\times 10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s]	比熱容量 [J/g・K]	熱伝導率 [W/m・K]
NA	焼成品	30	5.3	0.547	5
		500	3.6	1.154	7
	3100℃	28	155.1	0.895	220
		500	39.1	1.957	121
NB	焼成品	29	2.9	0.792	4
		500	1.9	1.931	6
	3100℃	26	73.9	0.753	91
		500	17.7	1.619	47

3100℃熱処理のサンプル NA および NB の熱拡散率の温度依存性を図2-16に示す。ニードルコークスを押出成型するために生じた熱伝導性の異方性は、最終熱処理をしても変化無く、押出方向に対して並行と垂直それぞれの方向での熱拡散率は2倍の差があり、高温でもその差は維持されていることがわかる。1000℃以上の高温における熱拡散率の低下率は、20から10%であった。

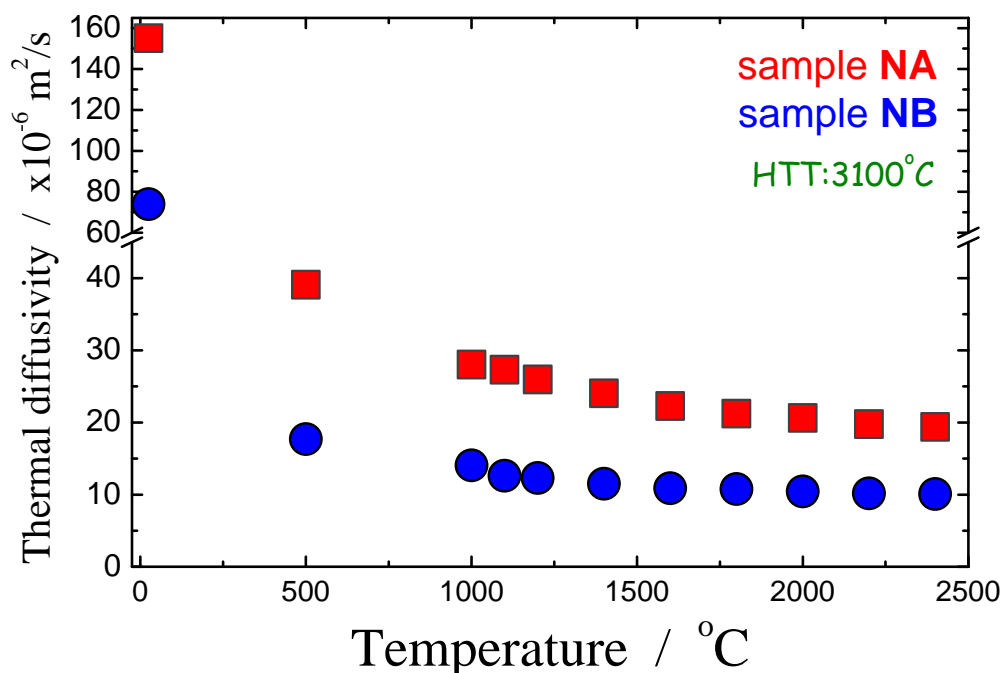


図2-16 3100°C熱処理されたサンプル NA と NB の熱拡散率の温度依存性

次に塊状コークスを主原料とした押出材料サンプル NC の黒鉛化にともなう熱拡散率と電気抵抗変化をその場計測した。計測方向は、サンプル NA と同じ押出方向と並行の方向である。図2-17 にサンプル NC の熱処理にともなう熱拡散率の温度依存性を示す。焼成サンプル、2000°C熱処理サンプルおよび3000°C熱処理したサンプルのみ室温と500°Cにおける熱伝導性の測定を行った。その結果を表2-9にまとめた。先の針状コークスを主原料とするサンプル NA と同様に焼成サンプルの熱拡散率は、500°Cで極小値を示してそれ以上の温度では、温度とともに増加する。黒鉛化工程と同様に、熱処理温度が連続的に上昇していく課程をその場測定した熱拡散率の結果は、2600°C処理で、元の値より3倍ほど大きな値になっている。

各熱処理温度で処理をしたサンプル NC の熱拡散率の温度依存性を見ると、熱処理温度1600°Cを超えて2000°Cになると室温での熱拡散率は飛躍的に増加した。サンプル NC の場合も同じように6倍になる。ここまで室温での熱伝導性が向上すると、熱拡散率は温度の上昇とともに単調に減少するようになる。3000°Cに熱処理すると室温の熱拡散率は、処理前のサンプルのおよそ30倍になり、高温における低下率は、著しくなる。

サンプル NA、NB および NC において共通していることは、3000°C近くの熱処理(黒鉛化)にともない室温における熱伝導性は飛躍的に増大するが、実際の黒鉛化プロセスにおける

連続した温度上昇における熱拡散率の増加はそれほど大きくないことである。これらサンプル NA、NB および NC で得られた黒鉛化処理にともなう熱伝導性の変化をその場計測した結果は、これまでになく、実のところ非常に貴重な技術データである。

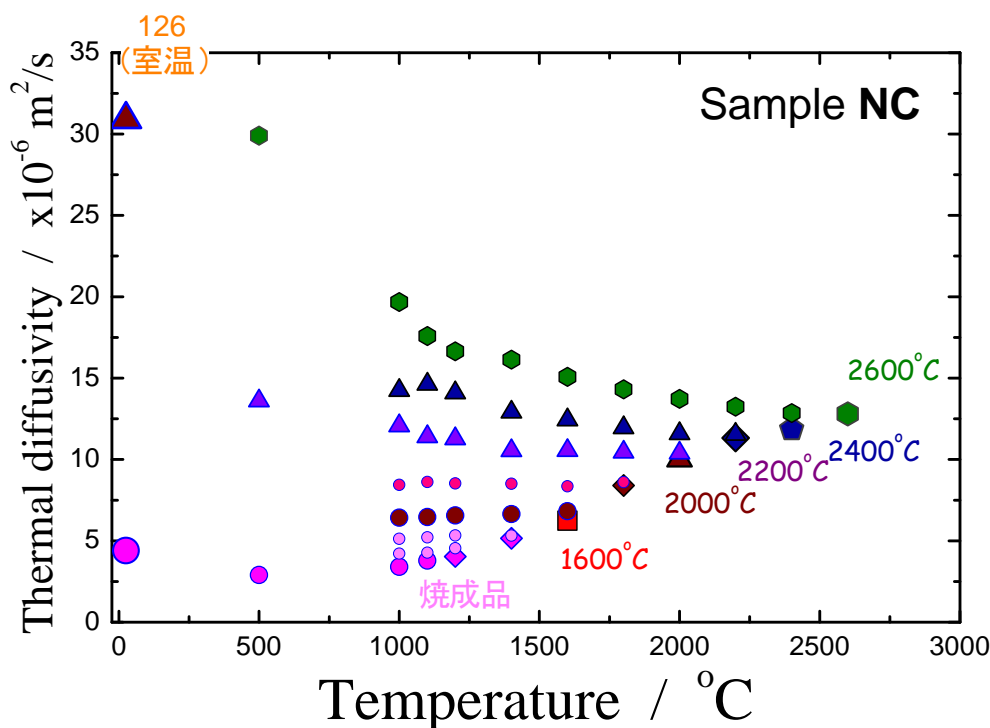


図2-17 サンプル NC の熱処理にともなう熱拡散率の温度依存性

表2-9 各温度で熱処理したサンプル NC の熱伝導性試験結果

コード	熱処理	温度 [°C]	熱拡散率 [ $\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ]	比熱容量 [J/g·K]	熱伝導率 [W/m·K]
NC	焼成品	29	4.4	0.476	3
		500	2.9	0.964	4
	2000°C	30	30.9	0.484	23
		500	13.6	1.068	22
	3000°C	28	125.7	0.589	120
		500	29.9	1.278	62

サンプル NA と同様に 熱処理温度が高くなると、サンプル NC の比熱容量の計測値は、室温および 500°C でも高くなる傾向が見られる。ただし、熱拡散率のほうが熱処理温度に敏感なため、熱伝導現象を支配するのは、熱処理温度が高いサンプルほど熱拡散率の挙動とな

ることが理解される。

サンプルNCの場合は、熱処理にともなう電気抵抗のその場計測も行った。ただし、熱処理によってサンプルは収縮するために、機械的にネジ止めでジグに固定している本装置では、サンプルがジグより脱落する。そこで、温度を上げては、冷却し、さらに固定ネジを増し締めしてから、次のターゲット温度へ昇温させるという、スイッチバック的な計測を行った。図2-18には、温度上昇課程の初めて熱履歴を受ける(virgin)処理時のときの電気抵抗変化を示す。また、図2-19は、各温度で熱処理した後のサンプルNC材の電気抵抗の温度依存性を電気炉冷却時に計測した結果を示す。

温度上昇過程の電気抵抗は、熱処理温度の上昇とともに低下していく。ただし、断続的な試験のためグラフがジグザグしている。特に、1400℃～1800℃付近は、目的の熱処理温度で保持している間に抵抗が時間とともに低下する現象がある。この抵抗の保持時間依存性は、2400℃以上の高い処理温度で観察されなくなる。この挙動の解明については、今後の課題である。

電気抵抗は熱処理温度の上昇とともに低下するのは、熱伝導性と同様に黒鉛結晶の成長にともなう変化と考えられる。熱または電気を伝えるキャリア(フォノンと電子)の数が增加することと、それらの移(易)動度(平均自由行程)が増すことに由来すると考えられる。ただし、黒鉛結晶が著しく成長を始める2200℃以上における電気抵抗の変化は、比較的小さい。

次に、各温度で熱処理した後、冷却する過程の電気抵抗の温度依存性に目を移すと、熱処理温度2200℃を境にして温度依存性の挙動が異なることがわかる。1000～2200℃の最高温度では、冷却するにつれて電気抵抗は、増加する傾向がある。これは、ガラス状炭素サンプルSBの温度依存性と類似している。熱処理温度が高くなるにつれて抵抗の絶対値も小さくなる様子が伺える。他方、熱処理温度2200℃を超すと、冷却時の電気抵抗は上昇せず、一定値、または温度低下とともに抵抗も低下する現象が観察される。先に取り上げたサンプルSAおよびSCのような“電気抵抗の「V」字曲線の温度依存性”を示すようになる。

このような高温熱処理でカーボン材料の結晶構造がどのようにするのか、各温度で熱処理後のサンプルNCのエックス線回折粉末図形を図2-20に示す。サンプルNAとは異なり焼成サンプルでも鋭い002回折ピークが観察される。これは、原料に黒鉛化された粉末が添加されているためである。JIS R7651法では、このような複数の構造が混在した図形の解析にも対応できるようにピークプロファイルフィッティングにより解析できる。

JIS R7651法で得られる結晶構造パラメータである平均面間隔 $d_{002}$ 、結晶子サイズおよび黒鉛化度 $P_1$ の熱処理温度依存性を図2-20に示す。回折ピークの回折角度と半価幅から求められる平均面間隔 $d_{002}$ と結晶子サイズの値は、原料に混在した黒鉛粉末に由来するものと焼成コークスに起因する2つの値が得られる。図2-20では前者を▲印で、後者を■印で示した。

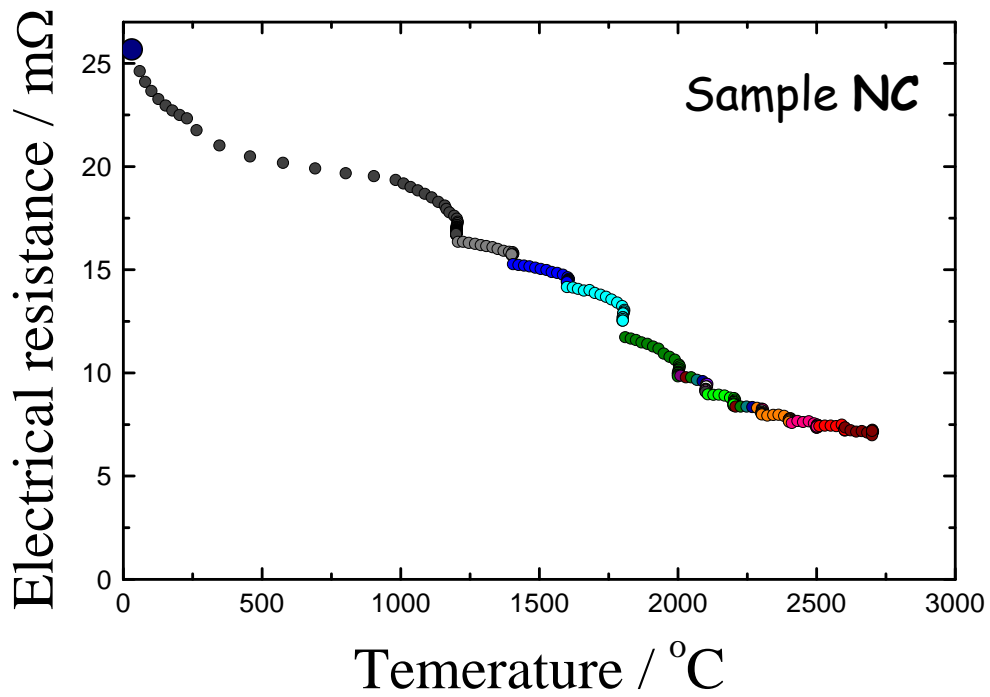


図2-17 サンプル NC の黒鉛化にともなう電気抵抗の変化

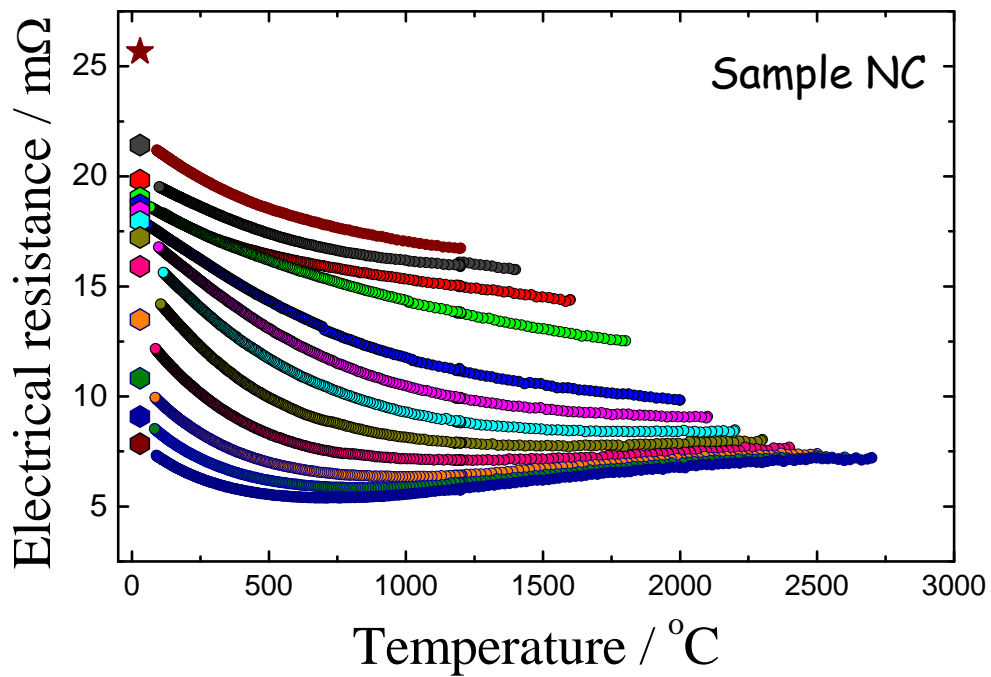


図2-18 サンプル NC の熱処理後の冷却課程における電気抵抗変化

結晶構造パラメータの熱処理温度依存性と熱伝導性および電気抵抗の温度依存性を比べてみると、熱伝導性が増加するのは、サンプル NA 同様、結晶子サイズの広がりによく一致している。黒鉛結晶の3次元構造が発達する前の段階で熱伝導性が増加するようである。具体的には、熱拡散率の温度依存性が変化するのはいくつかの温度以上であり、3次元の黒鉛結晶構造が発達するのは 2200°C 以上であった。一方、熱処理後の冷却過程における電気抵抗は、黒鉛結晶構造が発達する熱処理温度 2200°C から挙動が変化した。このサンプル NC は、2400°C 処理で  $P_1$  値が 0.5 となり、サンプル SC の黒鉛化度と一致する。したがって、“電気抵抗が「V」字曲線の温度依存性”を示すのは、3次元構造の黒鉛結晶の発達と大いに関係するといえる。

黒鉛結晶化の進行する 2200°C 以上の超高温域では、結晶化にともなう抵抗の減少と、熱によりキャリア電子運動の散乱があり、相殺されるため、超高温域における電気抵抗の変化が比較的小さかったと思われる。

高温熱処理にともなう挙動を調べることは、黒鉛化の科学的な知見を得るだけでなく、カーボン材料製造工程において最もエネルギーを要する黒鉛化プロセスの省エネルギー化に繋がる。

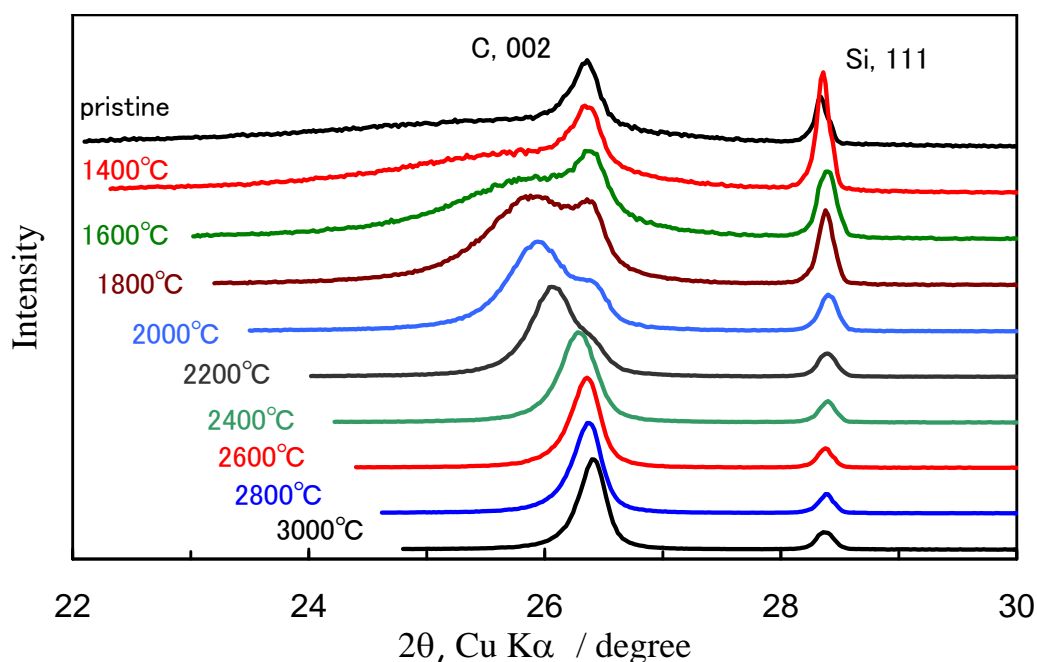


図2-19 各熱処理温度におけるサンプル NC の X 線回折粉末図形 (002回折ピーク)



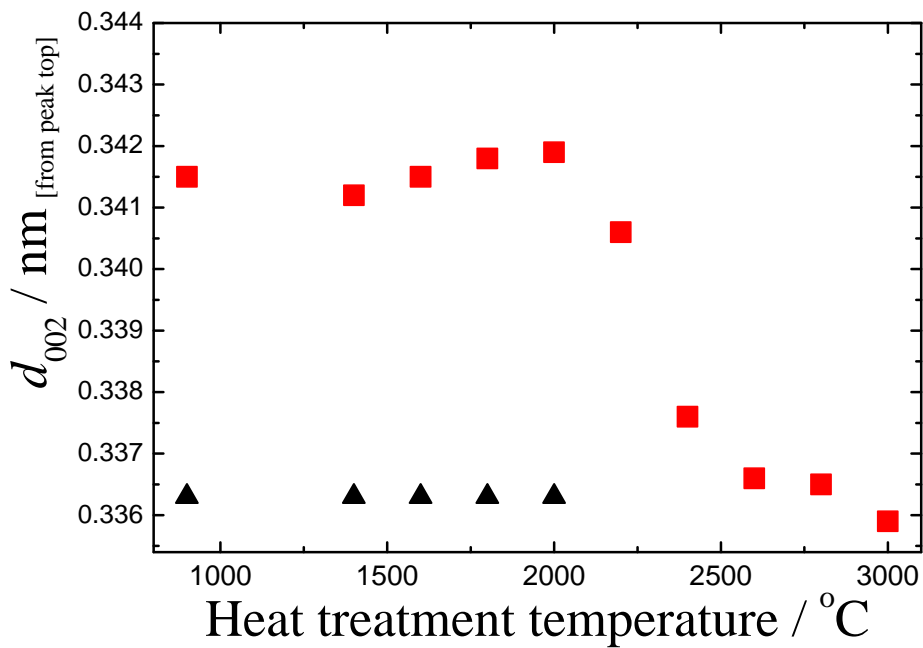


図2-20-1 JIS R7651 法から求めたサンプル NC の  
平均面間隔  $d_{002}$  の熱処理温度依存性

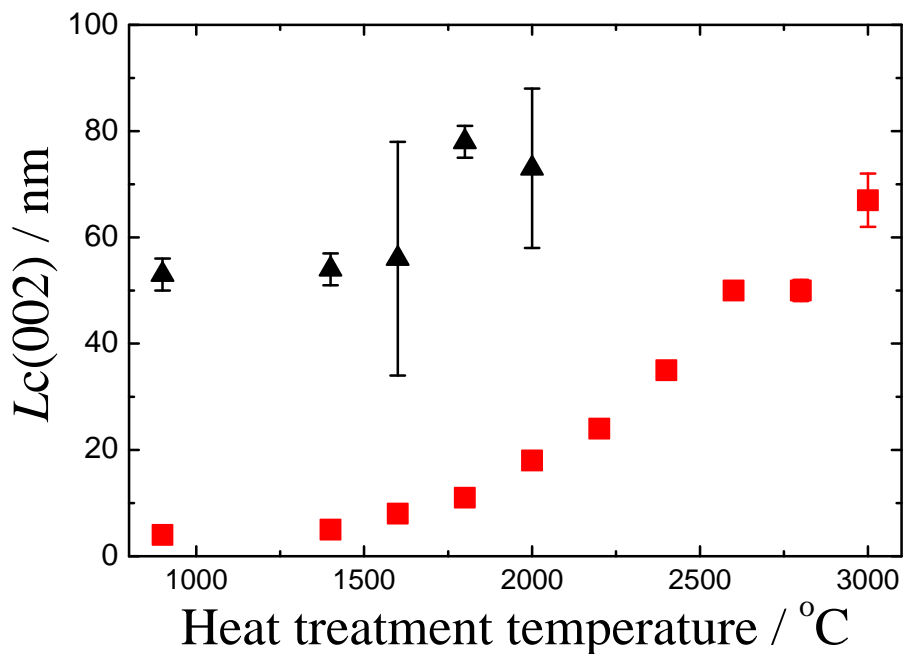


図2-20-2 JIS R7651 法から求めたサンプル NC の  
結晶子サイズ  $L_c$  の熱処理温度依存性

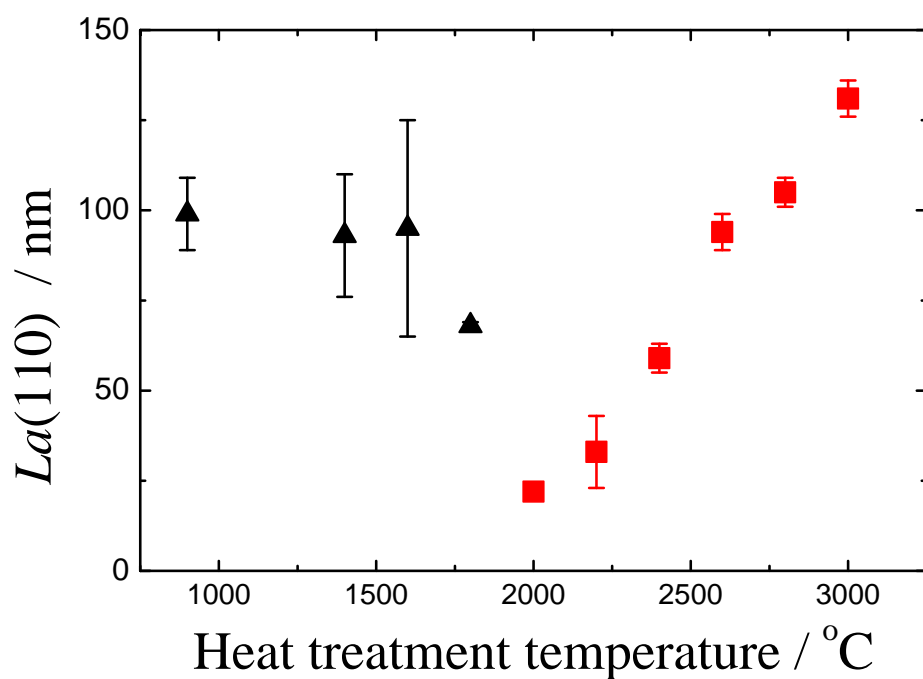


図2-20-3 JIS R7651 法から求めたサンプル NC の結晶子サイズ  $La$  の熱処理温度依存性

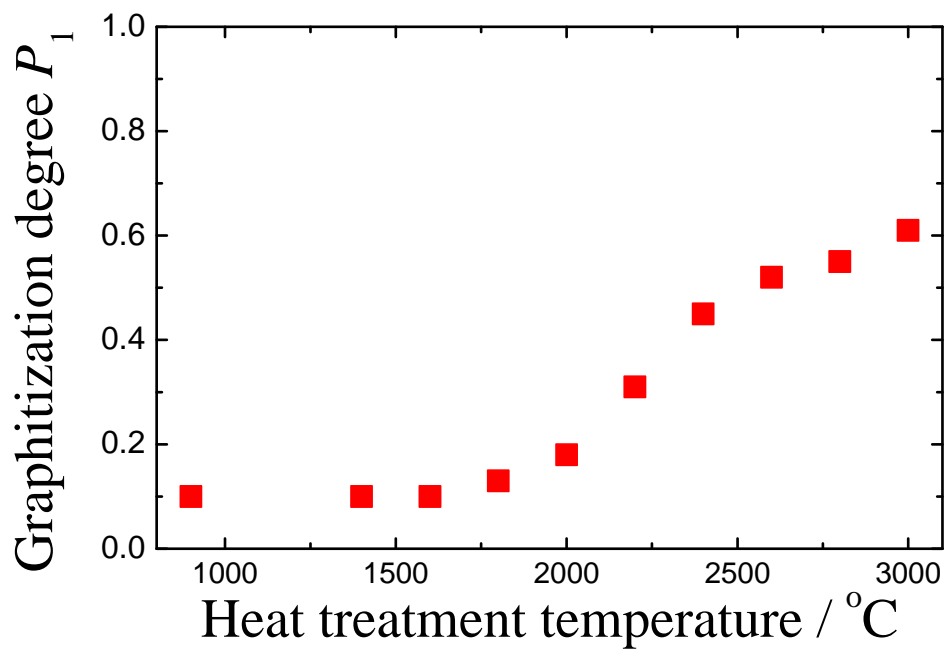


図2-20-4 フーリエ解析から求めたサンプル NC の黒鉛化度  $P_1$  の熱処理温度依存性

### 第3章 種々の工業用カーボン材料の高温における熱膨張及び 変形計測装置の開発と実測評価

#### 3-1 装置開発

カーボン材料の熱膨張率の試験方法は、「カーボンブロックの試験方法(JIS R7212)」の中に 熱間線膨張収縮率の試験方法の記述があるが、計測概念が述べてあるあるだけで、具体的な使用する試験ジグの材質などの記述はない。他の部材の熱膨張試験を調べたところ、「耐火物の熱膨張の試験方法(JIS R2207)」および「金属材料の線熱膨張係数の測定方法(JIS Z2285)」の規格には、熱機械分析装置(接触式)および光走査式装置(非接触式)による室温から 1500°C程度の温度域における熱膨張の測定方法の規定している。

今回の装置開発は、黒鉛化にともなう膨張率の変化を計測することを目標としたので、最高温度は 2000°C以上の超高温域まで熱膨張率を計測できる装置の開発を目指した。そこで、上述の JIS R2207 の第3部:「棒状試験片を用いる接触法」をカーボン材料に拡張して、さらに 2000°C以上の超高温域まで対応できる装置の開発を試みた。

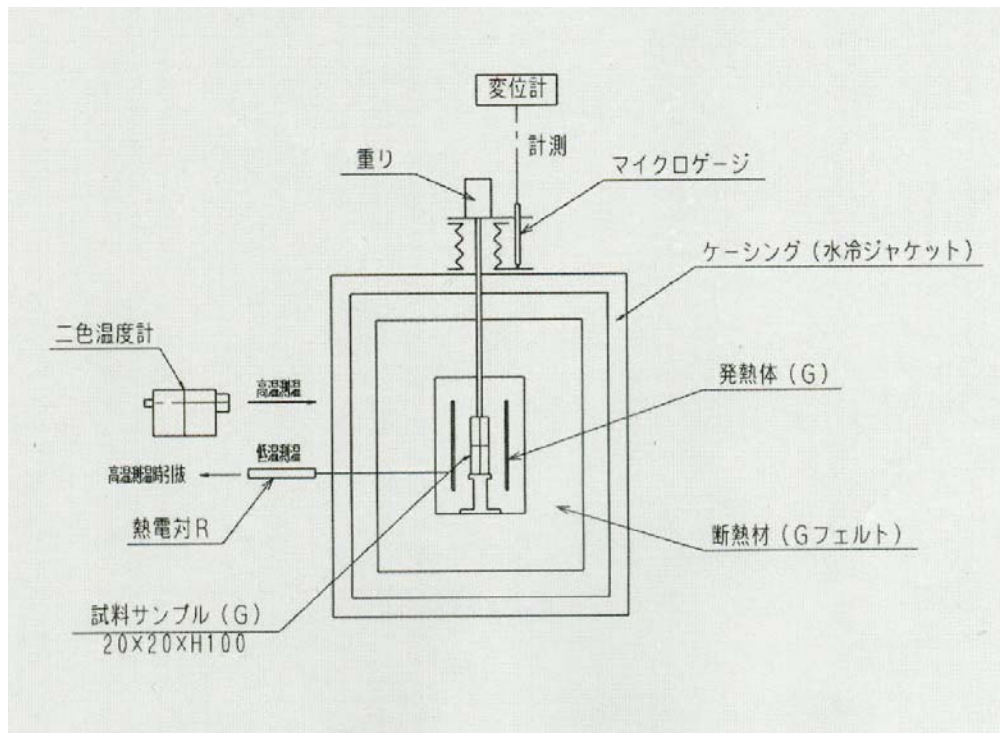


図3-1 超高温熱膨張計測装置の概念図

図3-1に開発した装置の概念図を示す。熱膨張による伸びの計測を接触式で行う熱機械分析装置を JIS R2207 の方式に準拠して上下方向に設置した。具体的には直径 20mm×長さ 100mm の棒状試験片を電気炉内に縦に設置して、上方向に膨張するのびを電気炉の外まで突き出した検出棒の変位を差動トランス(変位計)によって計測するものである。電気炉チャンバー内を真空ポンプで脱気して、不活性ガスであるアルゴンガスを一定量流す機構を設

ける必要があるため、外気と遮断して伸び縮みできる蛇腹で検出棒をカバーして炉外に出した。チャンバーと同様にこの蛇腹部分も水冷させた。蛇腹による変位の変動抵抗をできるだけ抑えるために、差動トランスのバネ定数は、1.86 N/cm と比較的強いものを別途購入して設置した。差動トランスの検出範囲(ストローク)は、10 mm とした。

JIS R72207-3 と同様に、発熱体に挟まれた空間に筒状の支持管を設置させた。その中に棒状試験片を保持させた。JIS R72207-3 と異なる点は、支持管と検出棒に高密度等方性黒鉛材料を用いたことである。加熱のバランスや使用する金属部材の耐熱性および強度を考慮して、最高温度は 2800℃ とした。

温度の計測は、0～1200℃までは試験片保持黒鉛筒の近傍に R 型熱電対を設置して計測し電気炉を制御した。1200℃以上は光温度計を用いて発熱体を計測し、電気炉を制御した。

差動トランスから検出される変位(伸び)と温度を記録するコンピュータ計測システムは、デジタルマルチメータを別途購入し、GPIB インターフェースを用いて Microsoft 社の Visual Basic version6 というソフトウェアで制御する計測プログラムを自作して完成させた。電気炉の温度制御は、コンピュータ計測システムとは別系統の温度調整器を用いた。すなわち、温度制御は、コンピュータ計測とは別システムで動作する。

開発した超高温熱膨張計測装置の外観写真を図3-2に示す。試験片に支持管および検出棒と同じ材質のサンプル TB(直径 20mm×長さ 100mm)を用いて 2800℃まで昇温させたときの熱膨張による伸び量を記録した試運転の結果を図3-3に示す。試運転は、600℃まで毎分 30℃、2400℃まで毎分 25℃、それ以上の温度は毎分 10℃で昇温させて運転したものである。2800℃の超高温であるために炉体も大きい。その分、熱膨張で伸びる量も大きく全体で7mm 程度伸びることがわかった。



図 3 - 2 超高温熱膨張計測装置

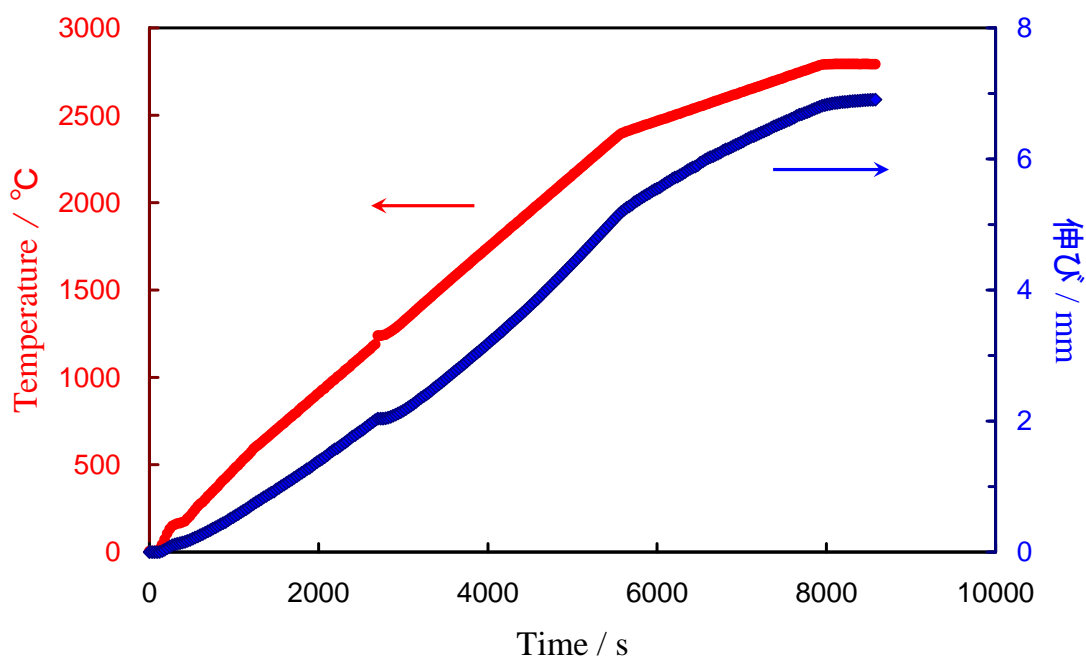


図 3 - 3 開発した超高温熱膨張計測装置の電気炉の性能

### 3-2 工業用カーボン材料の高温熱膨張率測定

今回開発した超高温での熱膨張率測定は、これまでに前例のないまったく初めての測定になる。そこで、JIS R2207-3 の操作手法を踏襲することにした。まず、支持管および検出棒と同じ材質の試験片(サンプル TB)を用いて伸びの計測を試みた。ところが JIS R2207-3 によると、「試験片の昇温速度は、毎分  $4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$  の一定速度とする。次いで、温度および伸びの差を  $10^{\circ}\text{C}$  以下の一定間隔ごとに記録する。」とあるが、今回開発した装置をこれと同じ操作条件で計測を行うと10時間以上の時間を要し、開発当初から長時間の無人での加熱試験となり、大きなリスクがあると感じた。そこで、測定時間短縮のため、毎分  $20^{\circ}\text{C}$  の一定速度で昇温させ、その途中目標とする温度を設定し、数分間保持するというステップを踏んで超高温まで測定する方式を採用した。設定した温度は、R 熱電対での計測範囲で  $500^{\circ}\text{C}$  と  $1000^{\circ}\text{C}$ 、光温度計の計測範囲で、 $1300$ 、 $1600$ 、 $1800$ 、 $2000$ 、 $2200$ 、 $2400^{\circ}\text{C}$  とした。温度調節器の設定できるステップ数に上限がある関係で、今回の試験は、 $2400^{\circ}\text{C}$  までとした。コンピュータによる温度と差動トランスの読みは、30秒ごとに行った。図3-4には、各温度での保持時間を20分としたときの差動トランスによる伸び変位量と温度の関係を示す。昇温速度が比較的高速いために、特に  $1000^{\circ}\text{C}$  以下の低温では、電気炉温度および伸び量が安定するのに時間を要した。保持時間10分では短いと判断し、20分を目安とした。

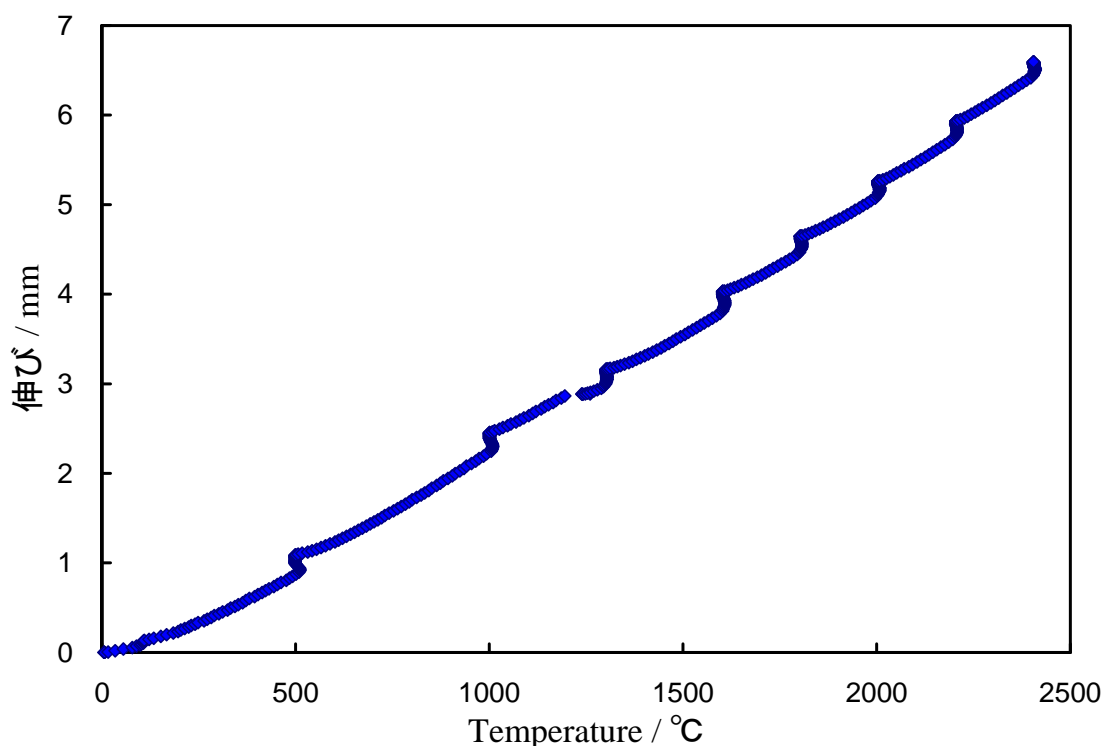


図3-4 開発した装置によるサンプル TB のステップ昇温における伸び計測結果

なお、1200℃付近に観察されるグラフの乱れは、R 熱電対から光温度計にシフトするときの温度計測側の乱れであった伸びの計測に影響はない。テスト材料として第2章で黒鉛化にともなう熱伝導性特性の変化の計測に用いたサンプル NA および NB を黒鉛化処理したサンプル ND および NE を用いた。表3-1にサンプル TB、ND および NE の各温度における伸び量の値を示す。

表3-1 サンプル TB、ND および NE の各温度における伸び量(mm)

温度[℃]	サンプル TB	サンプル ND	サンプル NE
500	1.06	0.84	0.92
1000	2.43	1.95	2.11
1300	3.14	2.56	2.76
1600	4.01	3.29	3.55
1800	4.63	3.82	4.12
2000	5.25	4.35	4.70
2200	5.91	4.92	5.35
2400	6.58	5.50	6.01

熱膨張による伸び量は、材料によって異なる結果が得られた。サンプル ND および NE においては、サンプルリングの方向の違い、いわゆる、配向の違いが現われている。等方性黒鉛材料であるサンプル TB は、これらの中で最も熱膨張が大きかった。これらの試験は、計測の再現性も良く変位の計測の精度は良好と判断している。

ここで JIS R2207-3 法では、標準物質として高純度白金またはシリコンを用いて同様な操作で計測を行い、規格に掲載されている参照物質および標準物質の線熱膨張係数の数値から補正係数  $\kappa$  を求めるところである。しかしながら、今回目標とした高温領域での熱膨張係数に対する標準物質はない。そこで、今回はこの操作は行わなかった。

さらに、今回製作した装置の参照物質となる支持管と検出棒の材質である等方性黒鉛材料の線膨張係数の高温での数値データは無い。サンプル TB の伸び量を基準、あるいはベースラインとして伸びの差を求めることも可能ではあるが、今回は、解析精度不足と判断し、見送ることにした。

表3-1の結果を基に平均線熱膨張係数を次の(3.1)式から計算した。

$$\alpha_{T_2-T_1} = \frac{\Delta L}{L_0 \times \Delta T} \quad (3.1)$$

ここに、 $\alpha_{T_2-T_1}$  : 試験片の平均線熱膨張係数(℃<sup>-1</sup>)

$L_0$  : 起点温度における試験片の長さ(mm)

$\Delta T$  : 下限温度( $T_1$ )と上限温度( $T_2$ )との差(°C)

$\Delta L$  : 温度差  $\Delta T$  に対応する伸びの差

表3-2にはそれぞれのサンプルの各温度間の平均線熱膨張係数を示す。なお、1000°Cと1300°Cの間は、温度計の種類が異なるので計算から除外した。

表3-2 サンプル TB、ND および NE の各温度間における  
平均線熱膨張係数( $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )

温度[°C]	サンプル TB	サンプル ND	サンプル NE
500-1000	27.1	22.0	23.9
1300-1600	28.7	24.3	26.2
1600-1800	30.9	26.1	28.4
1800-2000	30.7	26.5	28.8
2000-2200	33.2	28.1	32.5
2200-2400	33.1	29.0	32.9

今回平均熱膨張係数の解析結果は、サンプル TB の 500°Cにおける数値  $5.2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  をより4倍ほど大きな値となった。これについては、高温による膨張の起点になる長さが試験片長さより長くなっている可能性が多いにある。

押出方向と平行にサンプリングしたサンプル ND は、比較的小さい熱膨張係数を示した。他方、黒鉛電極の円柱中心から円周へ放射する方向(押出方向と垂直)にサンプリングしたサンプル NE の熱膨張係数は、押出方向より高く、しかも、サンプル ND および TB より温度に対して敏感であると思われる。



## 最4章 全体総括

### 4-1 研究開発の成果

#### ● 工業用カーボン材料の高温物性評価

産業技術総合研究所で開発してきた高温物理特性の計測装置を用いて、共同体である中小企業が様々な条件で実際に工業的に調製した種々のカーボン材料の高温物性を計測し、調製条件が高温物性に与える影響をデータベース化した。その結果、以下のことがわかった。

- ① 室温での物性値が同様な材料であっても、高温での物性値およびその温度依存性は、調製条件で異なることがわかった。電気抵抗と熱伝導性の高温での温度依存性は、黒鉛結晶性に強く影響を受けている。結晶構造パラメータとしては、黒鉛化度  $P_1$  が温度依存性と相関が良く、調製条件が高温物性に与える影響のデータベースを構築する上でひとつの指標となった。
- ② 黒鉛化処理されたカーボン材料の比熱容量は、500°Cになると室温でのおよそ2倍の値になるが、熱拡散率が1000°C以上で20%から10%まで著しく低下するため、それらの積に比例する熱伝導率は高温で低下することがわかった。この高温における低下率は黒鉛化度  $P_1$  が高い材料ほど大きい。
- ③ 他方、電気抵抗は、室温から数百°Cの温度域までホッピング伝導現象で低下するが、任意の温度で極小値を示したあとの高温では、温度上昇とともに抵抗が再び増加に転じる。すなわち、“電気抵抗が「V」字曲線の温度依存性”を示す。この「V」曲線挙動が調製条件に強く影響することがわかった。黒鉛化度  $P_1$  が高い材料ほど、極小値を示す温度は低く、「V」字のなす角度が小さい。
- ④ カーボン材料の高温での機械的特性は、高温で強度、弾性率が高くなるというユニークな挙動を示す。その機械的性質の温度依存性は、カーボン材料のかさ密度および細孔構造に強く影響を受ける。特に、気孔率が小さく、平均細孔半径も小さいカーボン材料ほど室温での強度、弾性率が比較的高い。しかしながら、気孔率が小さい材料の弾性率は、比較的低温から低下し、材料は変形しやすくなる。これとは逆に、気孔率がある程度あり、細孔容量が多い材料は、高温で強度、弾性率が増加し、その増加割合は細孔構造の影響を受けている。機械的性質は、細孔構造で整理するほうが良いと判断された。
- ⑤ 超高温度における引張試験では、低温の試験では観察されない塑性変形挙動が観察された。ただし、この塑性変形挙動およびクリープ変形挙動が実験レベルで顕著に観測されるのは2500°C付近からであった。

#### ● カーボン材料の高温熱処理(黒鉛化)にともなう物性変化

カーボン材料の製造の高温熱処理工程である黒鉛化にともなう熱伝導性および電気抵抗の変化をその場計測し、エックス線回折による結晶構造解析(JIS R7651 法)から考察した。

その結果、以下のことがわかった。

- ① 黒鉛化にともなう熱伝導性の変化は、炭素六角網面の結晶子サイズの広がりの変化と良く一致している。具体的には、熱伝導性の温度依存性は熱処理温度 1600℃付近を境に変化して、2000℃以上で熱伝導性も炭素六角網面の結晶子サイズも急速に発達する。熱処理にともなうその場計測結果では、熱拡散率の熱処理時の変化は、想像した以上に小さかった。熱処理後に室温で計測した熱拡散率の変化と比べて5分の1程度しかない。
- ② カーボン材料の電気抵抗は、熱処理にともない低下する。しかしながら、結晶構造が劇的に変化する 2000℃以上の温度での変化は大きくない。2200℃以上の温度で熱処理した材料の電気抵抗の温度依存性は、独特な「V」字曲線挙動を描くようになる。黒鉛結晶化の進行する 2200℃以上の超高温域では、結晶化にともなう抵抗の減少と、熱によりキャリア電子運動の散乱があり、相殺されるため、超高温域における電気抵抗の変化が比較的小さかったと思われる。“電気抵抗が「V」字曲線の温度依存性”を示すのは、3次元積層秩序をもつ黒鉛結晶の発達と大いに関係するといえる。
- ③ これらの結果より、カーボン材料の熱伝導と電気伝導現象は、キャリアが、各々フォノンと電子と異なるので、熱処理にともなう現象の変化を示す熱処理温度が微妙に違うことがわかった。

#### ● 高温における熱膨張計測装置の開発と実測評価

JIS R2207-3 法で示されている装置構成と操作を参考にして、2000℃を超える超高温での熱膨張による伸びを計測する装置を開発した。今回開発した装置の試験片を支持する管と伸び変位計測のための検出棒の材質は、超高温に耐える等方性黒鉛材料としなければならなかった。2000℃を超える超高温のため、基準となる熱膨張データが存在しないので、試験操作方法等の工夫も必要であった。そこで、任意の温度で保持しながらステップ状に昇温していくときの伸び量を計測する試験方法を採用した。そして、各温度間での平均線熱膨張係数を算出した。得られた熱膨張係数の値は、高めの数値が得られたと推察している。非常に高温であるために、膨張の起点になる長さが試験片長さより長くなっている可能性が示唆された。熱膨張係数の値およびその温度依存性もまた使用したカーボン材料の調製条件に影響する結果が得られた。

## 4-2 今後の課題と事業化にむけて

### ● 工業用カーボン材料の高温物性評価

本研究で得られた調製条件が与えるカーボン実材料の高温物性のデータベースを鑑みることによって、川下製造業者のニーズに適した新規な調製条件が伺える。さらに、カーボン製品の高温物性評価データは、川下製造業での熱処理操業条件での熱間解析等が行われ、川下製造業者等による解析のフィードバック結果等を受けて、従来品から改善したい物性などの技術点を明らかにして新規調製条件による製品を得ることを想定している。調製条件を整えて実際に新規材料を開発しても、確認のためその開発品の高温物性評価は必要となり、その結果は更なるデータベースを構築する。すなわち、製品の高温物性のデータベースは、川下製造業者のニーズを相互理解するための「ものさし」として活用される。補足として、川下製造業者は、会社ごとに(極端に言えば、工場ごとに)操業条件が異なる。そのため、川下製造業者等による解析のフィードバック結果を精査し、種々の操業条件に適する最適解を得るために上述したサイクルを幾度も廻して、本格的な展開に繋げる。

### ● カーボン材料の高温熱処理(黒鉛化)にともなう物性変化

黒鉛化にともなう物性変化データは、これまでものづくりの現場で培われたノウハウと融合していく。具体的な物性値の温度変化は、黒鉛化処理におけるカーボン材料の熱間解析の根拠の数値となる。その解析は、中小企業における黒鉛化工程操業条件の改良に活用される。特に、不良現象(パuffing)抑制、歩留まり向上等に活用し、製造の省エネルギー、低コスト化、短納期化に繋げていく。

先のカーボン材料の高度化は、最終製品を製造するに当たっての原単位の削減をもひとつの目標としているため、川下製造業者でのカーボン消費量が低下することを意味する。それは、中小企業であるカーボン製造業者における死活問題であり、カーボン材料製造における省エネルギー化、低コスト化は、上記の製品の高度化とともに重要課題である。

さらに今後は、より多くのデータを蓄積して、中小企業であるカーボン製造業者における操業条件の改良に活用していく。売上げやシェア拡大には、品質、価格、供給能力などの総合的な結果となるため、この研究で得られた科学的知見や技術革新が早急に売上げ目標に繋がらない可能性もある。今回の成果は、その技術革新に対する第一歩を踏み込んだところである。

### ● 高温における熱膨張係数の実測評価

2800℃という超高温まで熱膨張現象を捉える装置の新規開発には成功した。今後は、その測定精度を高めていく必要がある。そのためには、基準となるカーボン材料を決めて、これを他の熱膨張計測装置で得られた数値結果を基に、今回開発した装置の補正係数やベース

ラインを定めていくなどの作業が必要となる。必要に応じてレーザー光線を用いた非接触による変位計測システムの導入する検討の余地もある。

超高温における熱膨張係数の算出自体がこれまでにないデータになるので、より多くのデータを蓄積して、カーボン材料と製造プロセスの高度化につなげる。カーボン材料だけでなく調製などに超高温を要する材料の物性変化の評価にも使える可能性がある。

#### ●熱ストレス抵抗 (TSR)

熱処理材料として材料を使用するとき、その材料の熱衝撃などに対する抵抗性を示すパラメータとして熱ストレス抵抗 (thermal stress resistance, TSR) という概念がこれまでに経験的に使用されてきた。その概念を(4.1)式に示す。

$$TSR = \frac{TC \cdot FS}{CTE \cdot YM \cdot ER}$$

ここに、*TSR* : 熱ストレス抵抗 (thermal stress resistance)

*TC* : 熱伝導率

*FS* : 曲げ強度

*CTE* : 熱膨張係数

*YM* : ヤング率

*ER* : 電気抵抗率

すなわち、熱ストレス抵抗 (TSR) は、熱伝導性と曲げ強度の積に比例し、熱膨張係数と弾性率が大きくなると低下する。これら、5つの因子には、トレードオフの関係がある。例えば、一般的に黒鉛化処理を施すと弾性率が高くなるが、その一方で熱伝導性が増し、電気抵抗が低下する。カーボン材料の弾性率を高めないようにするには、機械的強度を犠牲にしなければならない。これまでにカーボン材料製造業は、この熱ストレス抵抗の値を向上する調製条件を見出してきた歴史がある。

現在、この熱ストレス抵抗の指標にはすべて室温での計測値が使用されている。本研究では、2000℃を超える超高温まで熱膨張係数の計測ができる装置を開発した。それによって、熱ストレス抵抗のすべての因子の高温物性値が、本研究開発により得ることができるようになった。本研究で明らかかなように、これら5つの因子の温度依存性は、非常に複雑である。今後、熱ストレス抵抗の値で材料を評価するときは、高温での物性変化値を代入して新規な知見を得ていく。

シリコン半導体製造や電炉製鋼でのカーボン材料の使用環境温度が 2000℃付近となり、次代のパワー半導体として期待される炭化ケイ素 (SiC) の製造にはさらに高温の 2400℃までの知見が望まれるようになってきている。

● カーボン材料の高温物性の試験方法の標準化

カーボン材料と同様に高温での応用がある無機材料であるファインセラミックスには、「ファインセラミックスの高温曲げ強さ試験方法(JIS R1604)」、「ファインセラミックスの高温引張強さ試験方法(JIS R1606)」が標準化されている。他方、カーボン材料の物理特性試験方法の標準化は、「カーボンブロックの試験方法(JIS R7212)」と「黒鉛素材の物理特性の試験方法(JIS R7222)」があるが、カーボン材料独特の高温での物性を考慮した高温での試験方法の規格はない。

今後、本研究による成果を活かし、カーボン材料の高温での物性の試験方法の標準化に向けてデータを蓄積するとともに、国内および国際の研究集会において成果の発表に努めたい。

## 参考

### 研究発表

#### ①研究発表(誌上発表)

タイトル: 工業用カーボン材料の高温での材料試験

発表者: 岩下哲雄

雑誌名: 材料試験技術, Vol.53 No.4, pp.241-246 (2008)

#### ②研究発表(口頭発表)

タイトル: Electrical resistance and thermal diffusivity of isotropic graphite blocks under a high temperature

発表者: N. Iwashita and F. Morikawa

発表日: 2008年7月14日

研究会名: Carbon2008

場所: Hotel Metropolitan-Nagano, Nagano

#### ③研究発表(口頭発表)

タイトル: Variations of electrical resistance and thermal diffusivity of carbon blocks during heat treatment

発表者: N. Iwashita

発表日: 2009年6月22日

研究会名: 1st German- Japanese Joint Symposium "Development and Technology of Carbon Materials"

場所: SGL Carbon T&I Research Center, Meitingen, Germany

#### ④研究発表(口頭発表)

タイトル: 密度の異なる黒鉛材料の曲げ弾性率の高温での温度依存性

発表者: 岩下 哲雄, 森川 文人, 薄葉 秀彦

発表日: 2009年12月1日

研究会名: 第36回炭素材料学会年会

場所: 仙台市戦災復興記念館

## 参考文献

### カーボン材料の工業的応用と物性に関して:

- 1) A. R. Ubbelohde and F. A. Lewis, "Graphite and its Crystal Compounds" (1960) Clarendon Press, Oxford
- 2) W. N. Reynolds, "Physical Properties of Graphite" (1968) Elsevier, Amsterdam
- 3) 石川敏攻, 「新・炭素工業」(1980) 近代編集社

### カーボン材料の高温で物性評価:

- 4) 官民連帯共同研究報告書「炭素および炭素ハイブリッド複合材料の物理特性の評価・向上に関する研究」, 大阪工業技術試験所, 官民連帯共同研究会 (1992)

### カーボン材料の高温で機械的性質:

- 5) C. Malmstrom, R. Keen, and L. Green, Jr., *J. Appl. Phys.*, 22 (1951) 539
- 6) L. Green, Jr., *J. Appl. Mech.*, 20 (1953) 289
- 7) S. Mrozowski, Proceedings of First and Second Conference on Carbon (1956) p.195, The Waverly Press, New York
- 8) S. Sato, A. Kurumada, H. Iwaki and Y. Komatsu, *Carbon*, 27 (1989) 791
- 9) 竹原, 松本, 金月, 榎本, 安田, *炭素*, No.173 (1996) 168
- 10) K. Goto, H. Hatta, M. Oe and T. Koizumi, *J. Am. Cera. Soc.*, 86 (2003) 2129
- 11) C. Sauder, J. Lamon and R. Pailler, *Carbon*, 43 (2005) 2045

### カーボン材料の熱的性質(全般的):

- 12) B. T. Kelly, "Physics of graphite" (1981), Applied Science Publishers, London

### カーボン材料の高温での電気抵抗および熱伝導性

- 13) A. I. Lutcov, V. I. Volga and B. K. Dymov, *Carbon*, 8 (1970) 753
- 14) S. G. Bapat and H. Nickel, *Carbon*, 11 (1973) 323
- 15) S. G. Bapat, *Carbon*, 11 (1973) 511