

【161】

氏名	長 沖 通 なが おき とおる
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 282 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	熱分解黒鉛に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 吉沢四郎 教授 功刀雅長 教授 田村幹雄

論 文 内 容 の 要 旨

炭素材料は金属と非金属との両性質を備え、従来から工業材料として独自の分野を開いてきたが、この特異な性質から近年原子力工業や宇宙工業における構造材料として多大の期待がもたれている。すなわち前者においては黒鉛の優れた核的性質と耐熱性が、また後者では軽量に加えるに大きな耐熱性と耐熱衝撃性が注目されている。しかし一般の炭素材料にはこれらの目的に対して二、三の大きな欠点がある。それは通気性であること、構造的に弱いこと、耐酸化性に乏しいことなどである。近年、これらの欠点を補うために各種の新しい品質の炭素材料が開発されつつあるが、熱分解黒鉛はこれらの新しい品種を代表する一つである。熱分解黒鉛に関する研究は、1956年ごろアメリカ合衆国の Raytheon 社がその製造にその製造に成功して以来年を追って活発となってきたが、その製造方法に関しては、炭化水素ガスの熱分解によるという程度で詳細は不明であり、したがってその沈積生成の機構とそれに依存する諸特性との関連についてはなんらの詳報も見られない。

この論文はこのような状況のもとにあつて、まず熱分解黒鉛の製造条件の究明をはかり工業化の基礎を確立するとともに、今まで不明確であつた沈積機構を解明してこれに関連した熱分解黒鉛（以下 P.G. と略称する）の特異な性質を明確にすることによって、原子力あるいは宇宙工業材料としてのみならず、電子工業材料その他新しい工業材料としての将来の方向づけを行うための基礎資料を得ることを目的として研究した結果をまとめたものであり 5 編、11 章からなっている。

第 1 編においては前記の本研究の目的を述べるとともに、P.G. が炭素材料中に占める位置の重要性を論じ、現在までの P.G. に関する研究の背景と、その時点における本研究の立場を明らかにしている。

第 2 編は P.G. の製造方法を各種の方法について検討した結果を 5 章にわたって詳述している。

第 1 章では P.G. の生成条件とそれに関する諸因子および用途に適応した各種の製造方法について概観し、本研究の企画する方向について述べた。

第 2 章においては P.G. の生成に関する基礎的知見を得るため、外熱式方法と直熱式方法を用いて炭素

基材表面に P.G. の不通気性コーティングを行なうための諸条件について検討した。この結果、直熱式方法は P.G. を生成させる条件としては外熱式方法よりもはるかにゆるやかで良質の P.G. を生成させる条件としては外熱式方法よりもはるかにゆるやかで良質の P.G. を得るのに適しているが、温度制御に難点があり、一方後者では気相温度が高くなるためすすが発生しやすく生成条件範囲は狭いが、温度条件を均一に保つことは比較的容易であり、工業的規模の生産方式には適していることを示し、得られたコーティングは厚さ 0.1~0.2 mm で通気率 10^{-11} cm²/sec 程度で、きわめて通気性の小さいことを述べた。また P.G. の生成機構として、炭化水素の気相熱分解で生成した炭素が沈積するのではなく、高温基材表面における接触反応であろうと推論した。

第 3 章では前章の知見にもとづき外熱式方法による製造条件の把握を行った。この研究において、P.G. の生成条件としては炭化水素の気相での熱分解を抑制することが最も肝要であり、それには希釈剤として水素がすぐれていることを明らかにした。また水素中の炭化水素（プロパン）許容濃度（すすを生成しない上限濃度）は温度および流速に関係することを示しその近似実験式を導いた。この条件範囲内では沈積速度は温度および炭化水素濃度に比例することを示した。P.G. の高度の異方性に帰因する熱膨張差による亀裂を防止するには、沈積温度の瞬間的変化率を極小におさえること、沈積を基材のとつ面において行なわせるよう形状を考慮すべきことを述べた。

第 4 章においてプラズマフレームを加熱源として P.G. を迅速に生成させることを企図して各種の加熱方法を用いて実験した結果、原理的には直熱式方法と同様の方法によれば P.G. の生成が可能であることを述べた。しかしこの場合は被加熱面積が小さく、温度調節が困難なことから実用的な製造方法とは考えられないと結論した。

第 5 章においては P.G. の製造方法を総括し、外熱式方法、直熱式方法およびプラズマフレームによる方法それぞれの得失を要約するとともに、工業的規模での製造には外熱式方法が最も適していることを結論した。また沈積速度に及ぼす要因としては炭化水素濃度と沈積温度が支配的でありいずれも正の依存性を示すこと、生成の上限条件における沈積速度は厚さで約 1 mm/hr であることを述べた。製造条件の把握の過程において、生成機構としては炭化水素の基材面上での接触分解反応が主体と考えられることを明らかにし、あわせて均質な P.G. を生成させるためには沈積諸条件、とくに温度の瞬間的変化を極力抑えることが重要であること、基材形状に考慮を払うべきことを付言した。

第 3 編では 1500~2300°C で沈積した P.G. およびそれらを 2600~3200°C に熱処理した P.G. について、結晶構造ならびに顕微鏡組織から見た微細構造の沈積温度および熱処理温度による変化を検討し、P.G. 構造の特異性を明確にするとともに、密度の沈積温度依存性を微細構造に関連づけて論じることによって、P.G. の沈積生成の機構が機型的ならびに理論的に説明し得ることを 3 章にわけて記述している。

第 1 章においては、X 線回折により求めた結晶の格子定数、結晶子の大きさ、(10) 帯図形ならびに配向関数の沈積温度および熱処理温度による変化について検討し、あわせて電子顕微鏡および光学顕微鏡による観察結果を加味して考察した。すなわち P.G. は沈積したままの状態では沈積温度の高いほど結晶の発達および配向性はすぐれているが、なお完全な炭素質（2 次元構造）であっても、2600~2800°C の熱処理によって急速な黒鉛化の進行が見られ、この 3 次元構造発達の程度は沈積温度の低い P.G. において著し

いこと、また a 軸方向にくらべて c 軸方向の発達が著しく大きく石油コークスの黒鉛化の場合とは異なることを示した。そして 3000°C 以上の熱処理によって理想黒鉛に近い結晶配列を現わすことを述べ、これらの結晶成長ならびに配向の過程は顕微鏡観察の結果とよく符合することを示した。

第 2 章においては前章に述べた微細構造の特異性を密度の沈積温度依存性と関連づけて沈積生成機構の考察を行なった。その結果、従来いわれていたすすの混入による低密度 P. G. の生成説を否定し、密度は沈積温度と沈積速度の相乗効果によって規制されるものであることを明らかにした。またこれらの事実から振動容器中への硬貨落下沈積模型を提案し、理論的には実験結果と良好な適合性をもつことを示し、沈積生成の機構をすべて事実と矛盾することなく説明することができた。

第 3 章では前 2 章の結果を総括し沈積生成機構と微細構造との間の密接な関連性を指摘し、これらが P. G. の特異な性質を支配するものであらうと推論した。

第 4 編では沈積温度および熱処理温度の異なる各種の P. G. についてその諸性質を測定した結果を、物理的性質と化学的性質に分けて 3 章にわたって記述している。

第 1 章においては物理的性質について検討し、その顕著な特徴として沈積面に平行な方向と垂直な方向とでは大きな異方性を示し、かなり黒鉛単結晶に近い値をとることを述べた。一方諸物性のうち結晶配向に大きく支配される電気抵抗、熱伝導度、熱膨張はとくに沈積温度依存性が大であり、構造敏感な性質である強度、弾性率、硬度はそれほど依存性が明確でないことを示した。また熱処理によって異方性はさらに強められ、かつかなり塑性を持つようになることを明らかにした。

第 2 章では化学的性質の代表的なものとして空気による酸化をとりあげ、650~950°C での酸化速度を沈積面とこれに垂直な断面とに分離して測定した。この結果、酸化速度も他の諸物性同様沈積温度に依存する傾向にあることが知られ、また沈積面からの酸化速度はこれに垂直な面からのそれより著しく小さく、熱処理した P. G. では約 1/6 であることを示した。酸化の見かけの活性化エネルギーはいずれの場合も約 35 Kcal/mole に近い値であることから酸化の主機構は同一であらうと推論した。沈積面における酸化孔の生成については不純物の存在と結晶不整の両面から影響を考察した。

第 3 章は物理的性質と化学的性質について前 2 章で述べた結果の総括を行ない、両性質ともに大きな異方性を示すことを述べ、これらは微細構造とくに結晶の配向性に大きく支配されることを要約した。

第 5 編は本研究全部を総括し結論としたものである。

論文審査の結果の要旨

この論文は熱分解黒鉛（以下 P. G. と略称する）に関し、その製造条件の基礎資料ならびに生成 P. G. の物理的、化学的諸性質を明らかにする目的で行なわれた研究をまとめたもので、5 編、11 章からなっている。熱分解黒鉛は、従来の炭素材料の欠点である通気性、弱い機械的強度、乏しい耐酸化性が解決できる新しい炭素材料であって原子力利用、宇宙工業、電子工業などの材料として期待されるものである。

第 1 編においては前記の本研究の目的をのべるとともに、P. G. が炭素材料中に占める位置の重要性を論じ、現在までの P. G. に関する研究の背景と、その時点における本研究の立場を明らかにしている。

第 2 編においては P. G. の製造方法を各種の方法について検討し、それぞれの場合の適正製造条件を求

め、その生成の機構を明確にし、工業的規模で P.G. を製造するための基礎的諸条件を検討している。

まず第 1 章で生成機構から見た P.G. の特徴と、P.G. の物性におよぼす生成条件の影響、ならびに P.G. の応用面からの観点をも含めた製造方法の各種についての得失について概説し、第 2 章に P.G. の生成に関する基礎的知見を得る第 1 段階として、直熱式および外熱式の両方法によって炭素基材表面に不通気性の P.G. コーティングを行なうための適正条件範囲を求め、それぞれの長短を明確にし、あわせて P.G. コーティングの通気性を測定した結果をのべている。

第 3 章では、前章で得られた知見から工業的規模で P.G. を製造するのに適した方法として外熱方法を選び、均質な P.G. を製造するための基礎的諸条件を求めるとともに、沈積速度、基材との剝離条件、製造可能な形状などを探究した。外熱式方法においては、とくに炭化水素が気相で熱分解することを押えることが P.G. 生成条件の要点であり、そのための希釈剤としての水素の効果および炭化水素濃度について検討を加え、P.G. 生成の境界条件を定める実験式を導いた。またこれらの実験結果から P.G. の生成機構ならびに P.G. の沈積に及ぼすガス流量、流速、圧力、温度などの効果について考察している。

第 4 章ではプラズマフレームを加熱源として P.G. を迅速に製造することの可能性を各種の加熱方式によって検討した結果について述べている。

第 5 章以上各章に述べた P.G. の製造方法の総括を行ない、それぞれの得失を対比して工業的規模で P.G. を製造する場合の適否について考察し、また各方法を通じて P.G. の生成機構ならびに沈積速度に及ぼす諸因子の効果は共通に考えられることを明らかにしている。

第 3 編においては、各温度で沈積した P.G. ならびにそれらを 2600~3200°C に熱処理した P.G. について、X 線回折、電子顕微鏡によって光学顕微鏡によって微細構造をしらべ、これらの結果ならびに密度の沈積温度依存性などを総合検討して、P.G. の沈積生成機構のモデルを提案しその理論的考察を行った結果をまとめている。

まず第 1 章で沈積温度および熱処理温度の異なる P.G. についての X 線回折から求めた格子定数 a_0 , a_0 , および(10)帯図形、結晶子の大きさ L_c , L_a ならびに配向関数を電子顕微鏡観察の結果と対比して検討し、3 次元結晶構造の発達の過程ならびに結晶の配向性の特徴を明確にすることによって P.G. の微細構造を考察した。またこの微細構造によって沈積生成の機構および高度の異方性が予想されることを示している。

第 2 章では、前章に述べた微細構造の特異性は沈積生成の機構に関連しているとの観点のもとに、本章では密度の沈積温度依存性、なかんづく中温域において密度に極小を生じる原因を沈積温度と沈積速度との相乗効果から解明し、これらの結果を総合的に検討して P.G. の沈積生成の機構として振動容器中への硬貨落下モデルを提唱した。また実験によって求めた速度定数の値を用いてこのモデルの理論的説明を試みている。

第 3 章に、前 2 章にのべた結果の総括を行ない、微細構造はその生成機構に負う所が大きいことを示し、また第 2 編において推定した生成機構をさらに具体化するとともに沈積モデルによって各種の実験事実をすべて矛盾なく説明できることを明らかにしている。

第 4 編においては 1500~2300°C の各温度で沈積した P.G. について、各種の物理的および化学的性質

の沈積温度依存性を検討するとともに、これらを2600～3200°Cに熱処理した場合の上記諸性質の変化を究明し、製造条件ならびに微細構造および生成機構との関連において考察している。

第1章では密度、通気率、電気比抵抗、熱伝導度、熱膨張係数、弾性率、硬度および機械的強さの沈積温度依存性ならびにそれらの熱処理による変化を測定するとともに、これらの測定結果から結晶の配向性に敏感な物性といわゆる構造敏感な物性とに分類できることを示し、またこれらの各物性の通常の人造黒鉛と単結晶黒鉛との間における位置づけについて考察している。

ついで第2章で、黒鉛の化学反応として空気による酸化をとりあげ、沈積温度ならびに熱処理温度の異なる各種P.G.について650～950°Cにおける沈積面およびそれに垂直な面からの酸化速度をそれぞれ分離して測定し両者の相違を説明している。

第3章で、前2章にのべた結果の総括を行ない、前編で論じた微細構造ならびに生成機構が、P.G.の物理的性質および化学的性質をどのように支配しているかを明らかにしている。

第5編で前各編に述べた結果を総括し、P.G.の製造条件、沈積生成の機構、微細構造および物理的、化学的諸性質の相互関係について述べ、あわせてP.G.の将来について考察した結果を述べ結論している。

以上要するに本論文は熱分解黒鉛の製造条件を高温化学的な立場から明らかにし、その微細構造をX線回折、光学、電子顕微鏡観察などにより確認し、それらの結果を通じてその生成機構に対し明快な説明をあたえ、さらに熱分解黒鉛材料を利用する上に必要な物理的、化学的性質を明らかにしたものである。学術上ならびに工業上貢献するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。