

(78) コークスとカリユームの反応により生成する層間化合物

川崎製鉄 技術研究所

○小西行雄

近藤幹夫

工博 岡部俊児

1. 緒言：前報¹⁾において、コークスによるK蒸気の吸収は気孔内壁で始まり、灰分と反応したり、黒鉛結晶内へと侵入し、その結果として、コークス粒内に亀裂が発生するとともに、表層部から薄片が剥離することを報告した。これはK-C層間化合物生成による歪みに起因すると推測したが、今回は、層間化合物の生成について、X線回折により検討した。

2. 実験方法：実験装置および方法は前報と同じであるが、供試コークスとして、前もって脱灰した100メッシュの粉コークス(室炉コークス)を1200, 1400, 1600, 1800℃に熱処理して用いた。この理由は、K吸収後の室炉コークスでは黒鉛の回折線がブロードになるだけであった¹⁾が、黒鉛を試料とした場合には低温であるが層間化合物の生成が確認されている²⁾ので、中間的な黒鉛化度において、層間化合物の新しい回折線が出現するのを予想したことによる。なお、K吸収後ただちに、試料を燈油中に急冷し、吸収されたKと空気中の水分とが反応するのを防止した。

3. 実験結果 (1) K吸収速度に及ぼす熱処理温度の影響：熱処理温度が高くなるにつれ、K吸収速度は小さくなる。コークスにおける黒鉛層間隔は黒鉛に比較して平均的に拡大しているうえに、配列が乱れて、平均値よりも大きい面間隔の部分がかなり存在するので、Kは侵入しやすく、逆の理由により、黒鉛化の進行につれ、吸収が困難となる。(2) X線回折結果：K吸収前とK吸収率6%の場合を図1に示す。1400℃以下では黒鉛の回折線がさらにブロードになるだけの変化しかないが、1600℃以上では新しい回折線が黒鉛の回折線の両側に、黒鉛の回折線から分離する。これらの回折線は、Kの侵入により、黒鉛結晶の面間隔の一部は圧縮され、一部は拡大されることを示す。前者は(002n+2)面を、後者は(002n)面に相当し(n：層間化合物のステージ数)、Rudorffらの黒鉛についての結果³⁾と比較すると、図2に示すように、第4～5ステージの層間化合物に該当する。(3) K吸収率と亀裂発生との関係：E P M Aが測定したK濃度と顕微鏡観察により定量化した亀裂発生状況とから、4%を越えると亀裂が発生するという結果を得た。(文献) 1)近藤ら：鉄と鋼, 62(1976)4, S28, 2)高橋ら：電気化学, 36(1968)p.550, 3)W. Rudorffら：Z. anorg. u. allgem. chem., 277(1956)p.156

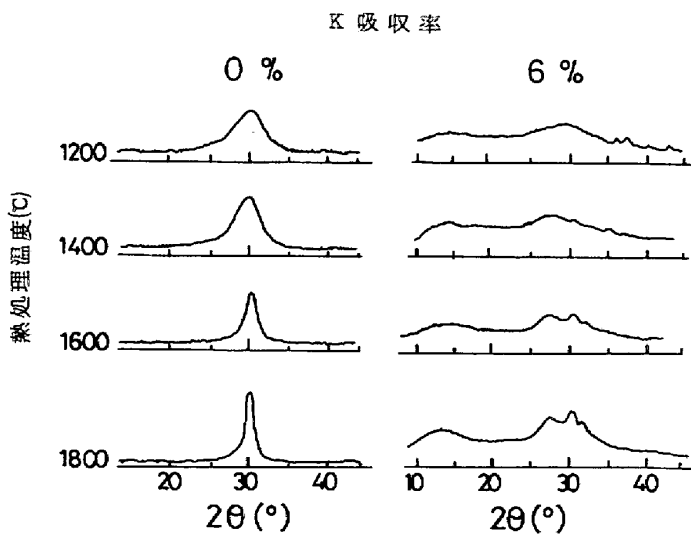


図1. X線回折結果

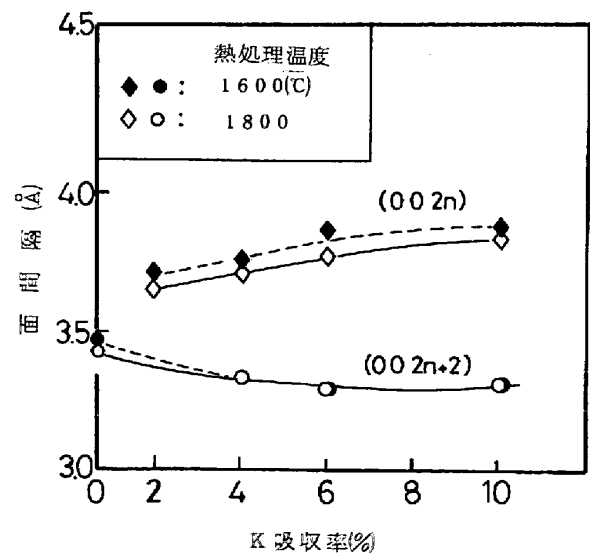


図2. 層間化合物の面間隔