炭素含有耐火物に添加されたピッチ及びレジンからの炭素の挙動

山口明良・于 景坤

名古屋工業大学材料工学科, 466 名古屋市昭和区御器所町

Behavior of Carbon Obtained from Pitch and Resin Added to Carbon-Containing Refractories

Akira YAMAGUCHI and Jingkun YU

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466

[Received July 19, 1993; Accepted November 16, 1993]

Pitch and resin are used as binders of carbon-containing refractories, because of their high degrees of carbonization. Carbons formed by decomposition of these binders during heating have different high temperature properties. In this paper, crystallization, oxidation, true density and microstructure of carbons obtained from pitch, resin and their mixtures were examined. As compared with carbon obtained from resin, carbon obtained from pitch was higher in degree of crystallization, true density and starting temperature of oxidation. In other words, similar oxidation properties of carbon from resin were obtained when resin was heated at temperatures above 500–600°C higher than that for pitch. Carbon obtained from mixtures of pitch and resin, especially, for 80 wt% pitch and 20 wt% resin, had the highest starting temperature of oxidation. The mixtures of pitch and resin thus binary binder seems to be better than pitch or resin as binders for carbon-containing refractories.

Key-words : Carbon-containing refractories, Pitch, Resin, Carbonization, Binder.

1. 緒 言

炭素含有耐火物の結合剤としてレジンやタール・ピッチなどが使用されている。結合剤はこの耐火物の強度や耐侵食性に影響を与え、これまで、各結合剤の炭化過程、炭化率の向上及び耐火物強度への影響などについて数多くの研究^{1)~5)}が行われてきた。結合剤は加熱時の約200~800°Cの間で分解しCO₂, CH₄, CO及びH₂など気体を放出し、同時に固体炭素を生成する。この生成炭素は結合剤の種類によって、結晶化性、耐酸化性などが異なる。ピッチに由来する生成炭素はレジンに由来する炭素に比較して結晶化しやすい⁶⁾が、その結果、ピッチの炭化による生成炭素の耐酸化性はレジンの場合より優れている⁴⁾と考えられている。しかし、結合剤の分解による生成炭素に関して、耐火物として使用する温度範囲での挙動、加熱温度変化に対する生成炭素微構造の変化及び結晶化度に対する影響などは十分に明らかにされていない。更に、結合剤の種類に関する評価についての異論もある。以上のことを踏まえ、本研究は、結合剤として一般的に使用されるピッチとレジンの

場合について、主に炭化後から1700°Cまでの温度範囲での生成炭素の挙動などを調べ、両結合剤の比較検討を行った。

2. 実 験

2.1 試 料

ピッチとレジン及び両者の混合物を出発原料とした。ピッチは、比重が1.18 (20°C) であり、800°Cまで加熱した場合の残炭率は51%であった。レジンには、比重が1.205 (25°C) であり、硬化剤としてヘキサミン10%を添加した。このレジンに800°Cまで加熱した場合の残炭率は57%であった。

2.2 ピッチとレジンの炭化及び焼成

ピッチ及びレジンの炭化及び焼成実験は、試料を入れたアルミナボートを電気炉に具備されている径φ90 mmのアルミナ燃焼管に挿入し、その管中にArガスを0.3 l/minで送入しながら600°C/hの昇温速度で加熱し、種々の所定の温度まで昇温した後、すぐに600°C/hの降温速度で冷却することによって行った。

2.3 測 定

ピッチとレジンの焼成後の分解生成炭素について、破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、そして、微粉砕して粉末X線回折を行い結晶特性を検討した。結晶化度は得られたX線回折図形について、計算モデル (島津製作所提供) でスムージング点数とバックグラウンドを自動的に設定し、ローレンツ偏光因子を補正して求めた。生成炭素の酸化挙動は、粉砕した試料をPtホルダーに入れ、空気雰囲気中で示差熱分析 (10°C/minの昇温速度) を行った。真密度はJISの標準R2205-74⁷⁾に準じて測定した。

3. 結 果

3.1 生成炭素の酸化挙動

ピッチとレジン及びその混合物をArガス中で600°C/hの昇温速度で800~1700°C間での所定温度まで加熱して炭素を得た。得られた炭素について空気雰囲気下で示差熱分析を行った。図1はその結果である。加熱温度の上昇につれて、両結合剤の場合とも発熱ピークが高温側に移動して

Fig. 1. DTA of carbon obtained from pitch and resin which were heated in Ar gas at various temperatures.

いた。ピッチの場合、800°Cの加熱試料では一つの発熱ピークであったが、900°Cと950°C加熱試料では、二つのピークが現れた。加熱温度の上昇につれて低温側の発熱ピークが小さくなり、高温側のピークは大きくなった。加熱温度が1000°C以上の試料では、低温側の発熱ピークが消滅し、高温側のピークのみとなった。

他方、レジンの場合、800~1200°Cでの加熱によって生成した炭素では、低温側のみの発熱ピークであったが、1500°Cと1600°Cの試料では、高温側発熱ピークも現れ、ピッチを900°Cで加熱して得られた炭素に類似した挙動を示した。1700°Cの試料では、低温側の発熱ピークは消滅し、高温側のピークのみとなった。

図2は、ピッチとレジンの混合物（ピッチとレジンの混合重量比は、0/100, 30/70, 50/50, 70/30, 100/0）を1500°CでArガス中で加熱して得た炭素についての空気中における示差熱分析曲線を示す。ピッチの混合割合の増加とともに、低温側の発熱ピークが小さくなり、高温側の発熱ピークが大きくなった。ピッチの混合量が70 wt%になると、低温側の発熱ピークが消滅し、高温側の発熱ピークのみとなった。

3.2 生成炭素の結晶特性

ピッチ、レジン及び両者の混合物のそれぞれについて、

Fig. 2. DTA of carbon obtained from the mixtures of pitch and resin which were heated in Ar gas at 1500°C.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of carbon obtained from each of pitch and resin which were heated in Ar gas at various temperatures.

Arガス中での加熱処理によって得た炭素の結晶特性を、X線分析によって調べた。図3はピッチ及びレジンの800~1700°C間での所定温度で加熱処理して得た炭素について、同一条件で測定したX線回折図形を示す。図3(a)のピッチの場合には回折角 2θ の10°~70°の範囲で(002)面が顕著に表れ、1500°C, 1700°C加熱処理試料で(101)面と(004)面の回折線がわずかに検出された。(002)面の回折強度は処理温度の上昇とともに強くなり、1500°C, 1700°C処理試料ではほぼ同じ強度であった。図3(b)は、レジンの各温度で加熱処理した試料の炭素のX線回折結果を示す。回折角 2θ の10°~70°の範囲で(002)面と(101)面のピークが現れた。回折強度は加熱温度の上昇とともにわずかに強くなった。

図4は、ピッチとレジン種の混合物を1500°Cまで加熱処理した試料の同一条件で測定したX線回折結果を示す。ピッチの混合割合の増加とともにX線回折強度は強くなった。

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the mixtures of pitch and resin which were heated in Ar gas at 1500°C.

3.3 生成炭素の密度変化

図5はピッチとレジン種をArガス中で種々の温度で加熱して得られた炭素の真密度を示す。ピッチからの炭素は800°Cでの1.47 g/cm³から1700°Cでの2.13まで増大したが、レジンからの炭素は800°Cの1.23から1000°Cで1.46ま

Fig. 5. True density of carbon obtained from pitch and resin which were heated in Ar gas at various temperatures.

(a) Pitch

(b) Resin

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 6. SEM photographs of carbon obtained from pitch and resin which were heated in Ar gas at 800°C, 1200°C and 1700°C.

Fig. 7. SEM photographs of carbon obtained from the mixtures of pitch and resin which were heated in Ar gas at 1500°C.

で増大するが、それ以上の温度での増大は少なく、1700°Cでも1.54であった。

3.4 生成炭素の微構造

ピッチ、レジン及び両者の混合物のそれぞれを Ar ガス中で加熱処理して得た炭素を SEM で観察した。図 6 (a) は、ピッチを 800°C、1200°C、1700°C で加熱して得た炭素粉末の SEM 写真である。800°C では、“板状”を呈するが、1200°C 以上になると“層状”に変わり、温度の上昇とともに、この“層状”構造は顕著となり、1700°C では黒鉛に近い状態を示すようになった。この層状結晶集合体中には、写真から分かるように、空隙が形成されていた。図 6 (b) は、レジンを 800°C、1200°C と 1700°C まで加熱して得た炭素の SEM 写真を示す。ピッチの場合と異なり、1200°C 以下では、生成炭素は“塊状”であるが、1700°C では方向性が生じ始めるような状態であった。図 7 はピッチとレジンを種々の割合で混合し 1500°C まで加熱後の SEM 写真を示す。混合量が 30 wt% と 50 wt% の場合では、“塊状”であるが、70 wt% になると“層状”に近い様相を示すようになっていた。

4. 考 察

4.1 ピッチからの炭素とレジンからの炭素の差異

図 8 は、図 1 のピッチとレジンに由来する生成炭素の示差熱分析曲線の発熱ピークについて、発熱開始温度を X、低温側発熱ピーク極大値を示す温度を Y、高温側発熱

ピークの極大値を示す温度を Z として、結合剤試料加熱温度に対して図示したものである。ピッチの場合、酸化発熱開始温度 (X) は、800°C から 1000°C にかけて急上昇し、それに伴って、低温側発熱極大値を示す温度 (Y) も急上昇した。

900°C で加熱処理したピッチからの炭素は、図 1 から分かるように、低温側と高温側の二つのピークが現れているが、これは、レジンを 1500~1600°C で処理して得られた炭素の示差熱曲線とほぼ同じ状態を示し、両者がほぼ同じ状態の炭素であることを暗示していた。このことは、レジンからの炭素が、ピッチからの炭素と同じ状態になるには、更に約 500~600°C 高温に加熱しなければならないことを意味している。図 8 の X, Y, Z の各点についてピッチとレジンの比較からも、レジンからの炭素がピッチからの炭素とほぼ同じ酸化特性を有するようになるには、ピッチの加熱より更に 500~600°C 高温に加熱しなければならないことが分かる。

このような差異が生じたのは、ピッチとレジンの炭化過程における差異によるものでないかと推定される。ピッチの炭化過程では、いわゆる“中間体”とみられる“液晶体”¹⁾を経て固体になること、すなわち、この“液晶体”が“結晶中間体”あるいは“異方性組織”¹⁾となって、生成炭素の黒鉛化が進んだと考えられる。これに対してレジンの炭化過程は液相を経ることなく炭化する、いわゆる“固相炭化”⁴⁾によって進むと考えられるが、この“固相炭化”はピッチの場合のように“異方性組織”にならないので、黒鉛化しにくい⁸⁾と考えられる。すなわち、レジンの熱処理温度上昇に伴う結晶化の遅れが、耐酸化性を劣るものにしていないと推定される。試みに結晶化度を図 3 の X 線回折図形から、加藤ら⁹⁾と久保ら¹⁰⁾が求めた方法、すなわち次の (1) 式を使って求めると、図 9 のようになる。

$$x = I_{cr} / (I_{cr} + I_a) \quad (1)$$

I_{cr} : 結晶性ピークの積分強度

I_a : 非晶質ハローの積分強度

焼成温度の上昇とともに、生成炭素の結晶化度が増大するが、ピッチからの結晶化度がレジンからのものより相当高いことが分かる。そしてこの結晶化度の差異が図 5 の

Fig. 8. Oxidation-behavior of carbon obtained from pitch and resin.

Fig. 9. Degree of crystallization of carbon obtained from pitch and resin which were heated in Ar gas at various temperatures.

Fig. 10. Oxidation-behavior of carbon obtained from the mixtures of pitch and resin.

密度の差異をもたらしたと考えられる。これらのことは、また図6(a)と(b)に示されるような微構造の差異をもたらすことになったと考えられる。

他方、図2のピッチとレジンとの混合物から作られた炭素は、単味の場合と異なった挙動を示している。図2の示差熱分析曲線から発熱開始温度(X)と発熱最大ピーク温度によって混合物に由来する炭素の耐酸化性を見れば、図10のようになる。ピッチの混合量の増加とともに酸化開始温度(X)と発熱最大ピーク温度は両方とも上昇し、ピッチの混合量が80 wt%では、酸化開始温度は695°C、高温側最大発熱温度は775°Cとなり、最高値を示した。これは、ピッチ単味の場合では、図6(a)の1700°C加熱炭素集合体中にみられたような気孔が生成しやすいが、レジンを添加されると、気孔の生成が抑制され、均一な微構造をとり¹¹⁾、“異方性組織”の成長が促され、結晶化度も高くなり、その結果耐酸化性が向上したものと考えられる。

4.2 炭素含有耐火物における望ましい結合剤

結合剤は、加熱に際して分解しその一部はガス相となって排出されるが、その排出経路は開口気孔となるので、開口気孔抑制のためにガス発生量が少ないこと、換言すれば、炭化率が高いことが望ましい。この観点から、結合剤としてピッチとレジンを望ましいが、更に炭化生成した炭素が、できるだけ緻密で耐酸化特性に優れたものであることが望ましい。この点からピッチとレジンを比較すると、ピッチからの炭素は、黒鉛化が低温から進み、密度が高いので、ピッチの方が優れているとも考えられる。しかし、

図6(a)に示したように、微構造的には“層状”の間に気孔が存在しており、相対的にはレジンの場合より気孔が多くなり緻密でなくなる。レジンの場合、炭化後の生成炭素は、微構造的には、図6(b)に示したように“塊状”で気孔が少ない利点があるが、耐酸化性が弱く、密度が低い弱点がある。しかしながら、ピッチとレジンの場合では、適当な割合で混合すると、その混合物の炭化率は単味のピッチとレジンと両方のいずれよりも高く⁵⁾、本研究によると、ピッチとレジンを80:20の割合で混合した場合、生成炭素の気孔が抑制された。これは、ピッチからの炭素が黒鉛化しやすいのと同時に、レジンからの炭素が、ピッチからの炭素集合体により形成される気孔を埋め、また、ピッチからの炭素によって黒鉛化が促され、結果として緻密な黒鉛集合体になったことによると考えられる。

以上のことから、炭素含有耐火物における結合剤として、ピッチにレジン量を約20 wt%添加したものが結合剤として適していると考えられる。

5. 総 括

耐火物の結合剤としてよく使用するピッチとレジン及びその混合物を実用される800~1700°Cの間で加熱して、その生成炭素の挙動を検討し、次の結果を得た。

- (1) ピッチ、レジン及び両者の混合物に由来する炭素は、加熱温度の上昇とともに結晶化が進み、耐酸化性が高まる。
- (2) レジンに由来する炭素がピッチに由来する炭素とほぼ同じ酸化特性を有するようになるには、ピッチの加熱温度より更に500~600°Cの高温に加熱した場合である。
- (3) ピッチの中にレジンを混合すると、その混合物に由来する炭素の耐酸化性を上げる。レジンを約20 wt%混合した場合の生成炭素が耐酸化性に最も優れており、耐火物の結合剤としては、レジンを混合したピッチが良い。

文 献

- 1) A. Oberlin, *Carbon*, 22, 521 (1984).
- 2) Y. Yamashita and K. Ouchi, *Carbon*, 19, 89-94 (1981).
- 3) 船引恭平, 耐火物, 33, 64-81 (1981).
- 4) 特許昭58-204866 (1983).
- 5) 石橋種三, 耐火物, 37, 200-06 (1985).
- 6) B. Rand and B. McEnaney, *Br. Ceram. Trans. J.*, 84, 193-98 (1985).
- 7) 耐火物手帳, 耐火物技術協会 (1981) p. 128.
- 8) 大谷杉郎, 真田雄三, “炭素化学の基礎”, オーム社 (1980).
- 9) 加藤誠軌, “X線回折分析”, 内田老鶴圃 (1990) pp. 210-15.
- 10) 久保輝一郎, 工化, 66, 318 (1963).
- 11) 特許昭58-204867 (1983).