ピッチコークス球晶の挙動

—昭和49年10月1日石炭学会議講演—

九州大学理学部 高 橋 良 平
九州大学生産科学研究所 竹 下 健 次 郎

I. 緒 言

ピッチ類を加熱すると400°C前後でその中に微小な球晶が生成しはじめ、温度の上昇に対応して、次第に生長、増大し、遂には合体、流動してコークスを形成することはよく知られている。球晶の生成、生長、合体、流動のしかたはきわめて多様であり、最終的にはこれらが生成コークスの構造を決定すると推定されているので、球晶に関する基礎的な研究はにわかに盛んとなり、多くの報告もなされている。¹⁻⁴⁾⁸⁻¹¹⁾

他方、最近の炭素材の研究はきわめて活発に行われ炭素、石墨の物性に関する多くの知見が集積されているが、これらの知見と、球晶に関する知見との間にはなお不明な点が多く、とくに球晶の構造にもとづいて推定される球晶の挙動とコークス構造の完成との関連については、明確な見解がないとさえ言うことができる。

筆者らは、この断層を少しでも埋める意味で、主として光学的方法で球晶の挙動を検討した。

II. 実 験

A. 球晶の光学性

加熱に用いたコールタールピッチは前報⁹⁾の場合と同様、日鉄化学(株)のものであり、その化学組成はTable 1に示すとおりである。加熱に先達ち、ピッチ

Table 1 Elemental analyses

	C%	H%	N%	C/H
Coal-tar Pitch	92.29	5.05	1.09	1.52
Bs	92.01	5.25	1.11	1.46

をベンゼンを溶媒として、抽出分別を行って、ベンゼン不溶分 B_I と可溶分 B_S にわけ、 B_S 分を425°C、6時間炭化した。その時の B_S の元素分析はTable 1に示すとおりである。炭化処理したものには2~20 μ 程度の球晶が生じているので、さらに、これらをキノリンを用い溶剤分別法でピッチマトリックスからキノリン不溶分として分離したのち、常温で乾燥し、乾燥粉をポリエステル樹脂に埋めて固定した。固化したもの

は適当な切片にきり出して、スライドガラスにはりつけ、通常の岩石の薄片製作と同じ要領で薄片を作ったが、カバーガラスをかぶせないでその表面を研磨し、同じ試料で透過光、反射光の何れでも観察できる研磨薄片を作成した。

従来、球晶に限らず、石炭、コークスなどが主として反射光で検鏡されているのは透過光で観察できるほどこれらの切片を薄くすることが困難なためである。しかし、現在のところ反射光による鉱物の光学性理論は透過法によるほど明らかなでない。^{註)} とくに、透過法ではもつとも簡単な光学性判別の要素となっているアイソジャイヤーは反射法では、試料のうけた歪みによってもあらわれることが知られているので、反射像でこれらの光学性を速断することはむしろ危険であるとさえいえる。このため、非常に手間のかかる研磨薄片を作製し、透過、反射両光で球晶の光学性をみることにした。

作製した薄片では、必ずしも全球晶が透明ではないが、この中の幾つかの球晶は、透過光で黄色、黄褐色~赤褐色を示すほど薄くなっている。

透過法による検鏡結果の1例はFig. 1-1に示されているが、明らかに一軸性の正号結晶の干渉像である。同じ球晶を反射法で見た場合の干渉像はFig. 1-2の通りであり、透過法、反射法でえられるアイソジャイヤーの位置、形は全く一致する。従って、この結果にもとづく限り、透過法、反射法何れでも、球晶の光学性の情報をえることができるということができし、従来発表されてきた反射法による球晶の光学性は正しいものといえる⁹⁾⁷⁻¹¹⁾。しかし、透過するまで薄くできなかった大部分の球晶の反射干渉像は、Fig. 1-2でも示されているように明らかに二軸性である。多くの既発表論文に掲げられている球晶の反射顕微鏡干渉像もほとんどのものが同様に二軸性を示している

註) 最近は反射率を測定して黒鉛結晶子の配向性が測定されているが⁶⁾、反射光による光学性理論はまだ確立されたとは言い難い。

1) by transmitted light

2) by transmitted-reflected light

Fig. 1 Micrograph of sphere under crossed nicols: ($\times 625$)

ので、これらが真実の光学性をうつしだしているとすれば球晶は透過法では一軸性を示し、かつ、反射法では一軸性、二軸性と二通りの像を示すものがあるのか、或いは同質の球晶でありながら、一軸性、二軸性と光学性を異にするものがあり、それぞれ透過光では一軸性の球晶だけがみられたということになる。

天然の鉱物には同質異像^註があるので後者の場合がこれに相当すると考えることもできるが、少なくとも現在までに透過光で二軸性の球晶を確認していないので、まだ多形球晶の存在を信じることはできない。また、前者のように、透過と反射で光学性を異にする干渉像がみられるというのも理解しがたい。既述のように、反射法では球晶に歪みがあるとアイソジャイヤーと同じものが干渉像にあらわれてくるので、むしろ、反射光でみえる二軸性干渉像は偽像であり、透過光で観察されるものが真の球晶の光学性であると考えている。

また、これらの干渉像から球晶の属する結晶系を六方晶系と判定している報告もあるが、透過光によっても直ちに晶系を決定できないのはいうまでもない。

B. 球晶の構造

従来、光学性、X線等の研究によって球晶の構造は基本的には Taylor らが示したラメラ構造或いはデスク状分子集団の積層体という見解がとられている¹⁾²⁾⁸⁾

註) 同質異像 (多形) には、i) 各原子の直接の配位が変わらないもの (シリカ鉱物の多形)、ii) 各原子の直接の配位が変わるもの (方解石、アラレ石) iii) 理想構造と欠陥構造に関係あるもの、iv) 結合型の変化に伴うもの (ダイヤモンドとセキボク) などがある。また、最近炭素の新しい同素体としてカルビンが報告されている。

¹¹⁾。

しかしながら、前述のように、光学性にも不明の点があり、また、X線像でもかなりブロードのピークしか認識できないとすれば、球晶の構造を再度検討することは必要である。

そこで、この目的のため薄片製作に使用した分離球晶を、さらにキノリン中にいれて 80°C で1時間半加熱してキノリン可溶分を分別し、その後も、二回30分宛加熱分別して、球晶表面のエッチングを行った。エッチングを行って、鉱物の構造、晶癖等を検鏡するのはごく一般的な方法であるが、今回はマイルドなエッチングを行って球晶表面構造から、球晶の構造を求める方法を取り、エッチング球晶は微分干渉顕微鏡によって検討した。

干渉顕微鏡像は、Fig. 2-1, 2 に示されているとおりであり、とくに注目すべきは Fig. 2-3, 4 の球晶の内部像である。これらは、試料製作中に偶然割れてその内部がみられる結果となったと考えているが、明らかに核の部分と、これを含む表層部から構成されている。^註 核部が大きく表層の薄いもの、或いは、その反対のものなど種々ないものが見られるが、何れにしてもこれらは物理、化学的な生成条件が球晶生成過程に変った事を示している。また、これらでもわかるように、核部には不規則なシワ状のものがあるのに対し、表層部はきわめて均質である。

腐食球晶表面にみられる干渉顕微鏡像は、ある厚さをもったラメラ積層構造を示すものであり、Fig. 2-1 は積層面に垂直方向、2 はこれに平行方向にみた像と

註) 球晶をキノリンで処理した場合に生ずるクラック¹¹⁾は本実験でも生じている。

1) Nearly perpendicular to C-axis ($\times 350$) 2) Paralell to C-axis ($\times 350$) 3) Double corn structure ($\times 1000$) 4) Double corn structure ($\times 350$)

Fig. 2 Laminated disk structure of etched sphere under the micro-interference microscope:

判断される。

しかしながら、球晶破断面像の二重構造を示すものでは核の部分はもちろん表層部でも全く積層構造がみられない。エッチングがマイルドであるために、内部の構造を示すまでに至らなかったのか、或いは積層構造でないのか、今のところ判然としない。しかし、前述のような透過光による球晶の一軸性を考慮すると、Fig. 2-1 の構造は光学性とよく調和しているが、二重構造を示す球晶は単純なラメラ積層構造とは、むしろきわめて不調和である。光学的に二軸性を示す球晶がみられたことは前述したが、二重構造をもつものが、或いはこれに対応する可能性はあるかもしれない。換言すれば、最も単純な生成過程を経た球晶はラメラ構造をもち、光学的にも一軸性を示すものに対し、生成条件が変化しながら生成した球晶は複雑な構造で光学的には二軸性を示すというように、球晶にも同質異像のものが存在する可能性はあろう。

しかしながら、後述するように、コークス構造は、

ラメラ構造をもつ球晶が、合体、流動してつくられたと判断されるものばかりであるので、ほとんどの球晶は、例外はあるにしても、ラメラ構造といえることができる。

なお、干渉顕微鏡像から上記のような推定がえられるばかりでなく繊維状コークス中に生成した後期生成球晶の反射顕微鏡による検鏡でもエッチング像と一致する像がえられている。(Fig. 3)

C. 走査電顕によるピッチコークスの構造

緒言に述べたように、数千倍、数万、数十万倍の走査電顕によるコークスの微細構造、或いは石墨の微細構造は既に多くの人が研究し、数多くの知見が集積されている。しかしながら、球晶が合体、流動してつくると考えられている数百、数千倍オーダーのコークスのセミマイクロ構造についての知見は意外に少ない。球晶が固化するまでの過程の中で示す最終的な挙動は、このコークス構造の中に残されているものと考え走査電顕によってピッチコークスの構造を検討した。

Fig. 3 Micrograph of solidified spheres in pitch cokes under crossed nicols, with a gypsum plate. ($\times 625$)

コークス構造を大別すると、

- 1) ペーパーロール構造
- 2) 平板構造
- 3) スダレ構造

である。これらの数例は Fig. 4-1~4 に示される。

1) のペーパーロールは数枚のペーパーでロールを作ったような構造を示すもので、ロールの中心部は中空であり、円、亜円形、或いは多角形である。数ロールが集って、構断面では蜂巢状を呈するが、前後、左右に湾曲して、側面からは繊維状に見えることがある。ロール壁を構成する葉層には、ロールの伸張方向にはほぼ直角に細かな螺旋模様が認められるが、ロールが湾曲する場合には、このスパイラルセプタに数条の亀裂ができています。3) のスダレ構造は、短冊状に細長くのびた薄板が数枚スダレ状に結びついて層状の薄板を作るもので薄板は不規則に湾曲するため、数枚の薄板が重なっている場合には、各薄板の間に不規則な空隙ができる。

ここで注目すべきことは、同じ試料中でみられた Fig. 4-3 および 4 である。前者はペーパーロールの生成を暗示する像であり、ドーナツ型小体が上下に重なり、上部ではすでに融合して、ドーナツ小体は不明瞭になっている。試料の他の部分では既に各型のコークス構造が完成されているのにこの部分だけになお未完成部が残されているのは、反射顕微鏡でもみられたように、ピッチがすでに固化し亀裂が生じる段階になっても球晶が新生し既成組織に添加されていく例と同じ経緯によるものであり、従ってこの図は、新生した球晶の融合メカニクの一例を示すものと解している。

また、Fig. 4-4 はロール状構造の従断面を示すものであるが、ロール壁を構成する積層には、無数の小円盤状のものが認められる。上記と同じ理由で、この小円盤状のものも、球晶の融合状態を示すものと考えており、そうすればペーパーを作る場合にも、Fig. 4-3 のような融合の方法で葉層が形成される場合、Fig. 4-4 の方法で形成される場合等多様な融合の形式があると判断しなければならない。

III. 球晶挙動の考察

II-A~C の実験結果から、大部分の球晶は基本的には結晶子群がほぼ配向したデスク状層の積層体といえることができる。そうであれば、最初の極微小な球晶が加熱と共に大きくなるということは、ピッチ基質中に解重合、或いは重縮合によって生成された^註 結晶子が、球晶の単位デスクに、水平、垂直的に附加してゆくことである。

さて、球晶全体の機構であるが、これらの反射顕微鏡像、或いはこれらが流動して作る流れ構造の反射顕微鏡像からもわかるように、球晶は少なくとも顕微鏡下で認識しうるある大きさの単位で、合体、流動が行われていることはたしかで、けっして1つ1つの結晶子、或いは数枚の結晶子が動いているとは考えにくい。すなわち、合体球晶の干渉像は単球晶の場合よりはるかに複雑になることはあっても、もとの干渉像はモディファイされているだけで、合体と同時に結晶子の配列が一変するわけではないのである。

従って、まず、合体は結晶子オーダーでなく、更に

^註 球晶の発生については Singer の見解があるが、ここでは本田等の見解を支持したい。

1) Paper-roll structure ($\times 1200$) 2) rattan blind (louver boards) structure ($\times 300$) 3) Doughnut like coalesce of disks ($\times 600$) 4) Coalesced disk in laminated wall of paper-roll ($\times 3000$)**Fig. 4 Micrograph of coks-structure under the scanning micro-scope**

大きな単位で行われているということが出来る。上述のような球晶の構造であり、結晶子より大きいオーダーということになれば、デスク状ラメラ程度のオーダーが第一の可能性としてでてくる。ラメラの中では結晶子の配列は光学性にあらわれているほどには配向しており、ゆるい結合ではあるが各結晶子は化学的に結合している。一方ラメラ間にはより弱い結合力である事は、石墨の構造、その他でも知られているので球晶が流動、変形する際には結晶子相互の結合がきれて運動をおこすよりも、結合力の弱いラメラ間でおこし易くなる筈で、熱分解、重合、グラファイト化といった一連の変質過程の初期におこる合体、流動での主役は、

ラメラの移動、結合であるべきであろう。走査電顕像は正にこの考えを支持している。

即ち、ペーパーロール構造は、デスクが模式図 (Fig. 5) のように結合してゆくことによってつくりうるし、前述したように、Fig. 4-3 は模式図の結合様式を示すよい例であり、また、Fig. 4-4 にはロール側壁を作る無数のデスクが明らかに認識される。

また、スダレ構造もデスクが短冊状に結合していてこそ出来る構造であり結晶子オーダーからも、或いは全球晶がそのまま結合したのではこの構造は生じがたい。

ただし、ロール構造にしろ、スダレ構造にしろ、ど

- 1) For forming paper-roll structure
- 2) For forming louver boards structure

Fig. 5 Schematic figure of coalescence of disks

うしてスパイラルな成長をしなければならなかったか、或いは如何なる理由でスダレの各セブタが湾曲したか、その理由は明らかでない。

反射顕微鏡像も同じように球晶がデスク単位の反応をおこしたことを示している。即ち、ピッチを加熱すると良否は別としても繊維状の構造が生じるが、石膏板を挿入すると青色の繊維部と黄色の繊維部が直接接して配列していることはごく普通である。

これらの繊維は 90° 光学的方位を異にして相接しているために一方の繊維束には相加現象、他の束には相減現象があらわれたためであり新たに結晶子がこのような配位をしたものとは考え難く、やはりデスクオーダーの結合である方が理解しやすい。繊維部には、このほか、様々な相加、相減のパターンがみられるので、適当数一定方向に結合した単位はさらに様々な方向で相互に結合していると思われる。ただし、前述したように、球晶には二重構造を示すものがある。これらはエッチングが弱いために積層構造が認められなかったとすれば、結合にあたってこれをもつものと同じような形式をとる筈である。しかし、無積層構造が本質的であるとすれば、おのずと違った結合様式をとることもある。

残念ながら、これら無積層球晶、二重構造球晶の結合様式を示す知見は現在のところえられていないが、反射顕微鏡像、或いは走査電顕像では大部分は積層構造を基本として判定される像ばかりであるので、非積層球晶の絶対量が少ないためか、或いはそのようなものは存在しないといえることができるかもしれない。いずれにしても、現在の知見では球晶はデスクオーダーで結合、変成すると考えたい。

なお、このようにしてピッチコークス固化点でセッ

トされたデスク結合体は、もはや、その後の加熱温度の上昇によっては変動しないので、異方性の形状、範囲には変化はあられわれず、温度上昇によって結合体から低分子部分が逸脱するだけであるため、異方性の強さが高まるだけであるが、出発材料の差によって球晶が生じるか生じないかは勿論のこと、できた球晶の大きさ、結合単位デスクの厚さ、大きさおよびデスク結合の傾向に差があらわれ、総合的にコークス構造の差があらわれるものと思われる。

IV. 結 論

A. 反射薄片を作製し、透過光、反射光下で球晶の光学性を検討した。

透過光では明らかに一軸性の正の結晶像であり、従来反射光下で推定されていた光学性に一致する。

ただし、反射光下で二軸性を示すものがあるが、これは偽像であり、ほとんどの球晶は一軸性のものと判断される。なお、二軸性をもつ球晶の存在を全面的に否定できないが、同質異像の球晶を確認する迄に至っていない。

B. 球晶の構造を求めるため、キノリンで分別した球晶をさらに数回キノリン中で加熱攪拌して表面のエッチングを行った。腐食試料を微分干渉顕微鏡、反射顕微鏡下で検討し、球晶は積層構造であることが推定され、また、一部の球晶は二重構造であることがわかった。

C. 球晶の合体、或いはその後の炭化で完成される流れ構造、モザイク構造、或いはロール構造などの形成に当っては、適当な厚みをもつラメラが単位となり、これらが様々に癒着、配列することが反射顕微鏡、走査電顕の検討から推論された。

D. 以上のことから、ある大きさ、および厚みをもったラメラ (Disk) は、いうならば、ピッチコークスの構造の基本単位といえることができる。

文 献

- 1) J. D. Brooks & G. H. Taylor: *Chemistry and Physics of Carbon*, 4, (1967) 243
- 2) 本田英昌, 石油学会誌, 13, 934 (19 0)
- 3) 山本賢則, 竹下健次郎, 西村幸雄, 高橋良平, 燃協誌, 51, 1191 (1972)
- 4) 同上 53, 165 (1974)
- 5) 小川真資, 工藤恵子, 特田勲, 竹下健次郎, 高橋良平, 末次良雄, 古海十二, 燃協誌, 53, 257 (1976)
- 6) 木村脩七, 田中英彦, 安田栄一, 鈴木弘茂, 炭

- 素, No. 76, 7 (1974)
- 7) 山田泰弘, 本田英昌, 大井章市, 炭素, No. 72, 21 (1973)
- 8) 同上 No. 73, 51 (1973)
- 9) 今村健, 本田英昌, 垣山仁夫, 炭素, No. 76, 17 (1971)
- 10) 同上 No. 76, 20 (1974)
- 11) 山田泰弘, 本田英昌, 大井章市, 炭素, No. 77, 39 (1974)
- 12) 稲垣道夫, 玉井洋三, 中重治, 炭素, No. 75, 118 (1973)

〔討 論〕

座長 小島鴻次郎 (新日鉄, 基研)

大内 (公資研) 反射で二軸性を示すものは必ず積層になっていると考えるか。

高橋 そうではない。反射で二軸性のものは真の光学性を表わすかどうか怪しい。うまく薄片ができれば一軸性かもしれない。

大内 球晶破断面像の二重構造のものは球晶が二つくっついたもので、その一方がとれてくると考えてよいか。

高橋 いろいろなケースがあると思う。二重構造のものは完成するまで条件が変わってできて来ているが、ひょっとすれば二軸のものにつながるかもしれない。非常に簡単なシングル構造のものは一軸性を示し、複雑な構造のものは二軸を示すかもしれない。しかし、今のところ反射で二軸を示すものが透過で二軸に見えるという確実な証拠は持っていない。球晶の場合にも同質異象のものがあって不思議でないが肯定するまでには至っていない。

大内 走査電顕の写真でガスが抜けた壁のところに球晶が並んでできたというように考えられないか。具体的には、大きなガスが抜けたところは表面上 Fig. 4-(4) のように見え、小さなガスが抜けた場合には Fig. 4-(1), (2) のようにできてくると考えられるが、この点についてどうか。

高橋 球晶には大ざっぱに分けて二通りあると思う。Fig. 3 に示したようにコークス化したクラックの間にできてくるものは Gas phase から生成したものと考えられるが、Fig. 4-(1), (2) のものは Mesophase から Metaphase に変っていく過程で球晶のくっつき方如何によってできて来たものと思う。

大内 私の質問は Gas phase からできて来たのかということではなく、ガスが液体の中を通り抜ける時にその方向の壁に沿って球晶が並び穴のあいたスタレ構造等のものができて来たものではないかということ

である。また Fig. 4-(4) は倍率の関係もあり一概にいえないかもしれないが、その時の壁を撮ったように感じられる。Fig. 5 のところで、このモデル図は非常に面白く感じたが、ディスクと球晶との関係はどうか。

高橋 球晶の Lamellae 一枚、一枚を一つのディスクとして表わしたものであり、この図では、ディスクを円で表わしその付き方をモデル的に表わしてある。

山田 (九工試) 透過で見た場合ステージを回転させた時、アイソジャーの位置は変わっても形は変わらないだろうが、ジブサムプレートを入れた場合、球体の色の関係はどうか。

高橋 普通の透過の光学性でいわれているものと同じで C 軸に直角方向から見て十字クロスの左上が青、右上が黄である。

山田 反射で見た場合二軸性であるという根拠は、ステージを回転させた時にアイソジャーがもとの十字クロスからかなり変化しているという事に基ずくのか。

高橋 その通りである。

山田 私の経験では Liquid crystal の Nematic droplet の場合においても同様のアイソジャーの変化がある。これは光軸と観察する時の光の関係であると考え。アイソジャーが変わることから二軸性であるということは必ずしもいえないのではないか。

高橋 そのように考えていない。一軸性のものは、アナライザー、ポラライザーの振動方向にプラスになって直線の動きしかしないものをいい、ステージを回転させた場合に曲がっていくものは二軸性である。

山田 一軸性、二軸性ということは光軸が一本であるか二本であるかということにかかってることだと思いが、二軸性の場合十字クロスは二つでてこないか。

高橋 二軸性であれば十字クロスはステージを回転させるとクロスが曲がってくるが、一軸性ではこのような変化はない。

本田 (九工試) 技術的にむづかしい薄片試料を作製され一軸性の正号結晶であることを証明されたことに感謝する。報告の中で二軸性ということはC軸に直角に切られたもので判断されているが、C軸に平行に切られたものを見た場合、見かけ上今の二軸性で見られるような変化を示すが、透過で見た時はどうか。

高橋 C軸に平行に切ったものは、二軸性のもので

バンドは認められるがアイソジャーは認められない。また、二重構造を示すもので結晶の中央部にあるものは、一軸性である。

本田 Fig. 3 の右図について、処理温度は、Raw coke オーダーのものか、あるいは Calcined coke オーダーのものか。

高橋 Row coke である。

Behavior of Spherulite (Meso-Carbon Microbeads) During Carbonization of Coal-tar Pitch.

by Ryohei Takahashi & Kenjiro Takeshita

(Kyushiyu University)

SYNOPSIS:—At the early stage of carbonization of coal-tar pitch, a lot of small anisotropic sphere has been occurred. According to rise of heating temperature, they have grown to 20–30 μ in diameter, combined then with each others, begun to flow, and finally solidified forming manifold coks-structures. It is therefore, considered that behavior of sphere must decisively influence on coks structure obtained.

To advance the present knowledges about behavior of sphere, moreover, following examinations are carried out;

Optical character of this sphere reinvestigated under the transmitted-reflected microscope, using polished thin section of sphere isolated by quinoline.

For getting new information about physical structure of sphere, spherules etched by heated quinoline are investigated under micro-interference microscope.

Coks-structures are also examined under the scanning microscope.