メソカーボン・マイクロビーズの加熱による収縮クラックの発生

山田 泰弘*・本田 英昌*

(昭和47年9月8日受理)

The Formation of Shrinkage Cracks in Heat-Treated Meso-Carbon Microbeads

Yasuhiro YAMADA and Hidemasa HONDA
Government Industrial Research Institute, Kyushu
Shukumachi, Tosu-shi, Saga-ken, Japan

針状結晶のよく発達した石油コークスを破碎した場合、針状方向に対して平行に破碎される¹⁾。これは針状方向に対して炭素の結晶方向が平行であるためである。このようなコークスを光学顕微鏡で観察すると、大きなものから微細なものまで多くのクラックが主に炭素結晶方向に平行に生じている。これは石炭ピッチや石油系重質油などは約400°C以上でピッチ中に光学的異方性小球体が発生、成長し、ついには合体して流れ構造(fibrous texture)を形成する。そして約500°C以上で固化する際、熱分解、熱重合反応による六角網面が発達し、そのときa軸方向の収縮よりc軸方向の収縮が大きいため上述のようなクラックが生ずると考えられている²⁾。

メソカーボン・マイクロビーズはピッチなどの炭化初期段階でみられる光学的異方性小球体をピッチマトリックスから分離したもので、この光学的異方性小球体はFig.1に示した構造を持つと考えられている³⁾。メソカーボン・マイクロビーズも同様の構造を持つものであるから、これを熱処理すると極(pole)方向(c軸方向)に収縮が大きいのでラメラに添ってクラックが生ずるこ

とが考えられる。

そこで、メソカーボン・マイクロビーズ成型体を熱処理してみた。用いたメソカーボン・マイクロビーズは原料のコールタールピッチ中に含まれるキノリン不溶分(フリーカーボン)をあらかじめ除去し、このピッチを熱処理して生成する光学的異方性小球体を分離したものであり、タイプCとよんでいるものである⁴⁾。これを結合材を用いないで150°C、1000 kg/cm²で成型し、1000°Cまで加熱焼成した。この焼成体を常法にしたがって研磨し反射偏光顕微鏡(ライツ社製、直交ニコル、石こう検板使用)を用いて組織を観察した*。その結果をFig.2に示す。この写真のスケッチしたものがFig.3である。

Fig.2から明らかなように、メソカーボン・マイクロビーズの内部で収縮によると思われるクラックが生成しているのが観察される。クラックの大きさは約1 μ以下であり、クラックとクラックの間隔は約10 μである。クラックの方向を調べるために、顕微鏡のステージを45°回転させて観察したものがFig.2(b)である。この結果から、Fig.3のメソカーボン・マイクロビーズAはFig.1の極に対して平行な面、すなわちラメラに対して垂直面を観察している。一方、メソカーボン・マイクロビーズBは極に対して垂直な面である。このことから、クラックはラメラに対して平行に生成しており、Fig.1の構造から考えられることと一致する。

しかし、この実験結果からただちにメソカーボン・マイクロビーズ(光学的異方性小球体)の構造はFig.1と同一であるとは結論づけられない。それはピッチの光学的異方性小球体の発生、成長過程を磁場の中で行なわせ

Fig.1 The structure of mesophase spherules

* 九州工業技術試験所：佐賀県鳥栖市宿町

* 観察したメソカーボン・マイクロビーズは約5 μ以上の真球に近い形状を持つものであって、約3 μ以下のいわゆる“レモン状”構造⁵⁾のものではない。

Fig.2 Optical micrographs of polished surfaces of meso-carbon microbeads solid heat-treated to 1000°C.
(Reflected light, crossed polarizers, with gypsum plate, $\times 250$)

ると、この小球体は磁場方向に対して極の方向がほぼ一致するように配向することが真田⁸⁾によって報告されている。すなわち、ラメラ方向は磁場方向に対して垂直に配向することを意味する。この光学的異方性小球体はネマティック液晶の一種であるとする、磁場内では分子の長軸方向と磁場方向が一致する⁷⁾のであるから、ラメラ方向に平行に分子が配向していると考えられるFig. 1の構造とは一致しない。また、メソカーボン・マイクロビーズをキノリン中約150~238°Cに加熱すると、Fig. 1の極の部分からラメラに垂直に3または4方向に規則的にクラックが発生する⁸⁾。この理由はいまだ明らかでないが、キノリンがメソカーボン・マイクロビーズの構造的に弱い部分よりその内部に入り、メソカーボン・マイクロビーズを構成している分子を部分的に溶解させると共に曲率の大きい極付近のラメラの応力緩和によってクラックが発生するものと推定している。この推定による

Fig.3 Sketch of shrinkage cracks in meso-carbon microbeads heat-treated to 1000°C. Same area as shown in Fig.2.

とメソカーボン・マイクロビーズの構造的に弱い部分は極に垂直方向ではなく平行方向であると思われる。

このような事実から、メソカーボン・マイクロビーズ（光学的異方性小球体）の構造はFig. 1に示したような単純なものではなさそうである。ただ、本実験の結果から認められるように、ラメラ構造を持ち、しかもラメラはFig. 1に示したようなものであることは確かなようである。そして、分子は極に対して垂直に配向してラメラを形成しているのではなく、分子は極に平行に配向し、その分子はクラスターあるいは液晶で考えられているスオーム（Swarm）構造⁹⁾を形成し、それが極に垂直に配向してラメラを形成しているモデルを考えた方が妥当ではないかと思っている。したがって、本実験で示したメソカーボン・マイクロビーズのクラックは加熱処理によって、クラスターまたはスオームが収縮した結果発生したと推定している。

文 献

- 1) 水島三知, 岡田純, 炭素材料, p.22 (1970) 共立出版
- 2) J. L. White, J. Dubois and C. Sonillart, J. Chimie Physique, 1969, (n° spécial) p.33
J. Dubois, C. Agache and J. L. White, Metal-

lography, **3**, 337 (1970)

本田英昌, 石油学会誌, **13**, 934 (1970)

真田雄三, 石油学会誌, **15**, 182 (1972)

- 3) J. D. Brooks and G. H. Taylor, Carbon, **3**, 185 (1965)
- 4) 山田, 本田, 垣山, 中川, 今村, 大井, 福田, 学振資料, 117-119-A-1
- 5) 本田, 山田, 大井, 福田, 炭素投稿中
- 6) 本田, 木村, 真田, 古田, 学振資料, 117-118-A-2; Carbon 投稿中
- 7) V. Tsvetkov and A. Sosonovsky, Aeta. Physicochim, URSS, **18**, 358 (1943)
cf. 小林駿介, 液晶, p.92 (1970) 日刊工業
G. W. Gray, Molecular structure and the Properties of Liquid Crystals, Academic Press, p.76 (1962)
- 8) 大井, 福田, 本田, 山田, 垣山, 中川, 今村, 学振資料, 117-120-A-2
- 9) E. Bose, Phys. Z., **10**, 32, 320 (1909)
cf. 小林駿介, 液晶, p.42 (1970) 日刊工業
G. W. Gray, Molecular structure and the Properties of Liquid Crystals, Academic Press, p.67 (1962)

ノート

黒鉛-臭素層間化合物の電気抵抗の温度変化

佐々 正*・高橋 洋一*

(昭和47年9月14日受理)

Change of Electrical Resistivity of Graphite-Bromine
Lamellar Compound with Temperature

Tadashi SASA and Yoichi TAKAHASHI
Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering,
The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

1. 序

黒鉛層間化合物は、黒鉛層平面と、その層間に単分子層を形成している反応物質層とより成る、結晶化合物である。近年、Ubbelohdeら¹⁾により、黒鉛・硝酸層間化

* 東京大学工学部原子力工学科：東京都文京区本郷

合物において、硝酸分子層が約-21℃を境に液体状の不規則な構造から固体状の規則的構造へと変化する2次相転移現象が見出され、これが種々の物性の測定から検討されている。

我々は、黒鉛・臭素層間化合物においても、同様の2次相転移が起こる可能性があると考え、このような相転