ギルソナイトコークスの組織と黒鉛化性

稲垣 道夫・玉井 洋三・中 重治*

(昭和48年5月1日受理)

Texture and Graphitizability of Gilsonite Coke

Michio INAGAKI, Yozo TAMAI, and Shigeharu NAKA

Faculty of Engineering, Nagoya University

Chikusa-ku, Nagoya, Japan

The texture of gilsonite coke and its change with heat treatment were investigated with scanning electron and polarized light microscopy. The graphitizability of the coke was examined after heat treatments under normal pressure and high pressure of 5 kbar.

Gilsonite coke consisted of spherical particles of less than 1 mm in diameter, in which graphite-like carbon layers roughly aligned concentrically and a number of concentric thin cracks and large pores around the center of the particles were observed. After 2800 °C-treatment under normal pressure, concentric cracks were difficult to be found and the matrix seemed to be densified. The texture of gilsonite coke was found to remain even after heat treatment under high pressure. Under high pressure, the coke was only partly graphitized, although non-graphitizing phenol resin char was perfectly graphitized under the same condition. The present result shows the importance of the texture in raw carbon materials for the graphitization under pressure.

1. はじめに

ギルソナイトコークスは、多目的高温ガス冷却原子炉用の等方性高密度黒鉛の原料の一つとして、最近注目を集めている¹⁾。このギルソナイトコークスは、アメリカ合衆国ユタ州に産する天然ビチューメンの一種であるギルソナイトピッチから作られる。このピッチは、85~86%の炭素含量をもち、芳香族環構造が発達し、平均2000の高分子量のアスファルテン分と比較的簡単な構造の油分とから成ると言われている²⁾。炭化すると、900°C加熱後も比較的多量の水素および窒素を含んでいることなども報告されている³⁾。このギルソナイトピッチから工業的に作られたコークス、すなわちギルソナイトコークス、は球状粒子であり、その粒子内では、たまねぎ状の組織をもっており、一般に工業用原料として用いられてきたコークス類(たとえば、ディレードコーキング法で作られるニードルコークスなど)とは非常に異なっている。

従来、原料炭素はその黒鉛化性の違いによって、易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素に大別されてきた⁴⁾。黒鉛化性の違いは、組織の違い、すなわち構造の基本単位である結晶子の寸法やその集合状態の違い、に原因していると考えられている。ギルソナイトコークスは、ニードル

コークスとともに易黒鉛化性炭素に属するものであるが、その組織は全く異なっている。一方、5kbar程度の高圧下で炭素を加熱処理した場合には、黒鉛化に要する温度が著しく低下して1500°C付近となり、極めて狭い温度範囲で急激に黒鉛化する^{5,6)}。しかも、典型的な難黒鉛化性炭素と考えられてきたガラス状炭素⁷⁾やフェノール樹脂炭⁸⁾でさえも、高圧下では容易に黒鉛化する。常圧下での易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素と言う従来の分類は、高圧下での黒鉛化性を予測するのにそのままではまらないであろう。

本研究では、ギルソナイトコークスについて、走査型電子顕微鏡および偏光顕微鏡を用いて、その組織を明らかにするとともに、その黒鉛化性を常圧下および高圧下加熱処理から明らかにした。さらに、ニードルコークスの組織および黒鉛化性と比較、検討することによって、原料炭素の組織の違いによる黒鉛化性への影響について考察した。

2. ギルソナイトコークスの組織

2.1 原試料の組織

ギルソナイトコークスは、Fig.1の走査型電子顕微鏡写真が示すように、径1mm以下の球形粒子から成っている。Fig.1 b)には、その球形粒子が破壊された例を示

* 名古屋大学工学部：名古屋市中千種区不老町

Fig. 1 Scanning electron micrographs of gilsonite coke.

Fig. 2 Scanning electron micrographs of needle-like coke.

した。球面に沿った層状組織が認められる。この外観は、ニードルコークス (Conoco No.1) の破断面 (Fig.2) とは非常に異なっている。ニードルコークスの場合は、細長い針状をなし、伸長方向に平行な層状組織が観察される。Fig.3 および 4 には、ギルソナイトコークスとニードルコークスの断面の顕微鏡写真を示した。ニードルコークス (Fig.4) では、流動模様が観察され、光学顕微鏡で充分認めうるほど大きな異方構造がほぼ平行に並んで、流動方向に伸びている。クロスニコル下で直消光を示すこと、および石膏検板を使って、相加・相減現象を調べることによって、炭素六方網面が流動方向にほぼ平行に配向していることを知った。これに対して、ギルソナイトコークス (Fig.3) は、二つの点で、すなわち炭素六方

網面の配向状態と気孔の状態で、特徴的な組織をもっている。Fig.3 a) ではクロスニコル下では消光位が十字をなすように光学異方性をもつ炭素六方網面が配向していることを、Fig.3 b) では、気孔の分布状態がほぼ同心円状であることを示した。Fig.5 には、Fig.3 a) を基に、気孔の状態および炭素六方網面の配向の様子を模式的に示した。

ギルソナイトコークスの場合には、Fig.3 a) に示したように、粒全体として消光位が十字をなしている。また、石膏検板の挿入によって、第1, 第3象限が黄色、第2, 第4象限では青色となる。これらの観察から、光学異方性をもつ炭素六方網面は、全体の傾向として、円周に沿ってほぼ同心円状 (三次元的に見れば、同心球状、ある

a)

b)

Fig. 3 Micrographs of gilsonite coke.

a) under crossed nicols.

b) under open nicols.

Fig. 4 Micrograph of needle-like coke.
(under crossed nicols)

いはたまねぎ状 onion structure と言ってもよい)に配向していると考えられる。この結果は、たとえば、Fig. 1 b)の走査型電子顕微鏡による観察結果とも一致している。しかし、たとえば、全体として対角位にある部分の中にも消光位にある小さなドメイン(暗点)が認められる。対角位にあって輝いている点(輝点)は、ほぼ円周に沿って続き、細長いドメインを形成している。この輝いているドメインは、消光位にある暗点のドメインに比べれば長く、これら輝点ドメインの間には、小さな気孔か、または暗点ドメインが存在している(Fig. 5 b))。各ドメイン内での炭素六方網面はFig 5 c)のように、球状粒子の円周に沿って平行に配列しており、部分的にそれ

Fig. 5 Texture of gilsonite coke.

a) pore structure in the particle. (see Fig. 3 a))

b) a schematic model for domain arrangement in certain parts of the particles.

c) a schematic model for arrangement of graphite-like layers in the domains.

Fig. 6 Neck part between the particles of gilsonite coke.
 a) scanning electron micrograph.
 b) and c) micrographs under crossed nicols.

とは異なった配向を持った比較的小さなドメインが存在するものと考えられる。

ギルソナイトコークス粒中の気孔の状態は、その炭素六方網面の配向状態の反映である。Fig. 3 b) さらに Fig. 5 a) の模式図、が示すように、球状粒子の中心付近に比較的大きな気孔が存在していると同時に、ほぼ同心円状に無数の細い気孔（クラックと呼ぶ方が適当であろう）が認められる。なお、Fig. 3 a) および Fig. 5 では、中心付近にある気孔が極めて大きい、他の粒の観察例（たとえば、Fig. 3 b)）では必ずしも、このように大きな気孔は存在しておらず、多分、断面の切断、または研磨の過程で中心部分が壊われて脱落したものであろう。

Fig. 6 には、ギルソナイトコークスの球形粒子の接合部分について走査型電子顕微鏡写真と断面の偏光顕微鏡写真の一例を示した。接合部分、特にその外周部では、炭素網面の配列は、たまねぎ状ではなく、無秩序であると推定される。そして、そのドメインの大きさは、粒内部のそれよりも大きい。また、球状粒子の接合状態には、接合部分全体にわたって、大きなドメインが存在するもの（Fig. 6 b)）たまねぎ状の組織をもつ粒子同志が直接接触し、その外周部にのみ大きなドメインが存在するもの

の（Fig. 6 c)）とがある。ギルソナイトコークスの生成時においては、たまねぎ状組織をもつ球状粒子がまず生成し、その後に粒子同志が接合したものと予想される。

2.2 加圧・加熱処理による組織の変化

ギルソナイトコークスは、常圧下窒素気流中 2800°C に 15~60 分間加熱処理しても、粒子はその球形を保って外見上は大きな変化が無いが、光学顕微鏡によって観察した粒内部の組織は、大きな変化を示した。Fig. 7 には、2800°C、60 分処理試料の断面の顕微鏡写真を示した。全体として軟くなっており、Fig. 3 に示した原試料に比べて、“べっとり”して、ひきしまった感じである。また、原試料でみられた同心円状の細いクラックがほとんど見当らない。これに対して、主として球の中心付近にある気孔は原試料より大きくなっているように思われる。中には、Fig. 7 b) に示すように球状粒子がいくつか合体し、くっつき合ったと思われる塊も認められた。偏光下での観察によると、球状粒子について消光位が原試料よりもはっきりと十字をなしており、炭素六方網面のたまねぎ状配列が原試料よりさらに進んでいると考えられる。この 2800°C 処理試料中には Fig. 7 c) に示したような部分がところどころに観察された。この部分全体は、明確な

a)

b)

c)

Fig. 7 Micrographs of gilsonite coke heat-treated at 2800°C for 60 min in the flow of nitrogen.
a) and b) under open nicols.
c) under crossed nicols.

直消光を示し、六方網面の配向が極度に良好である。これは、高歪の存在下における異常成長とも考えられるが、このような部分は原試料の球状粒子内部にも、また、粒の接触部にも認められ、その発生場所に一定の傾向を認め難い。

2800°C 加熱処理後に原試料の粒が割れる傾向が認められた。その破断は粒子の接合部からは起らず、接合部から少し離れた部分で生じているように思われた。その例をFig. 8 に走査型顕微鏡写真として示した。この観察

Fig. 8 Crack formation in gilsonite coke after 2800°C-treatment.
(scanning electron micrograph)

a)

b)

Fig. 9 Micrographs of gilsonite coke heat-treated under 5 kbar for 60 min. (under open nicols)
a) at 1600°C, b) at 1900°C.

結果は、接合部での炭素六方網面の配向について検討した結果と矛盾しない。

Fig. 9 a) および b) には、原試料コークス粒をそのまま、5 kbar 加圧下、1600°C および 1900°C に 60 分間

Table 1 X-ray parameters and bulk density of heat-treated carbons.

Sample	heat treatment			$c_{0(002)}$	$L_{c(002)}$	$L_{c(004)}$	ϵ_c	bulk density
	pressure	temperature	time	Å	Å	Å		g/cm ³
gilsonite coke as-received	normal	2800	15	6.749	340	190	0.016	
	"	"	30	6.749	340	210	0.013	
	"	"	45	6.749	340	180	0.017	
	"	"	60	6.751	370	200	0.014	
needle-like coke	normal	2800	60	6.731	780	590	0.003	
gilsonite coke 200~325 mesh	5 kbar	1300	60	6.873	53	—	—	1.62
	5	1500	60	6.794	110	63	0.048	1.73
	5	1700	60	6.782	140	72	0.046	1.69
	5	1900	60	6.776	140	77	0.041	1.65
	5	2000	60	6.777	140	73	0.044	1.63
gilsonite coke as-received	5 kbar	1400	60	6.828	78	—	—	1.79
	5	1600	60	6.789	140	63	0.060	1.76
	5	1800	60	6.760	170	79	0.046	1.72
	5	1900	60	6.748	170	94	0.031	1.72
PV-7 200~325 mesh	5 kbar	1300	60	6.898	57	45	0.039	1.70
	5	1500	60	composite profile of graphitic and turbostratic components				1.79
	5	1700	60	6.725	390	270	0.008	1.84
	5	1900	60	6.721	450	320	0.006	1.87

加圧・加熱処理した試料の断面を示した。1600°C 処理試料では、なお原試料のたまねぎ状の組織が残っている。これに対して、1900°C 処理試料では、原試料の組織の残存を認められず、粒の中心が存在しない。少数ではあるが、常圧下 2800°C 処理試料について認められたと同じ網面の配向の良好な部分が観察された。また、細長い気孔が波状にならんだカル台地状の部分もところどころに認められた。以上の試料は、いずれも研磨面を $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混液でエッチした後、検鏡している。

3. ギルソナイトコークスの黒鉛化性

原試料コークスを常圧下窒素気流中 2800°C に、15, 30, 45 および 60 分間加熱処理した。また、粒そのまま、および 200~325 メッシュに粉碎後、5 kbar 加圧下 1300°~2000°C の種々の温度に 60 分間加熱処理した。各処理試料の c 軸長 c_0 、結晶子の大きさ L_c 、格子歪 ϵ_c および体積と重量とから算出した嵩密度を Table 1 に示す。また、比較のためにニードルコークス 2800°C、60 分間処理物およびポリ塩化ビニル炭 PV-7 の 5 kbar 下、60 分間処理物についてのデータを示した。さらに、比較を容易にするために、各処理試料の (004) 回折線図形を Fig. 10 に示し、ギルソナイトコークスについての処理温度にともなう (002) 回折線図形の変化を Fig. 11 に示した。

2800°C 処理によって、ニードルコークスの c 軸長は、6.73 Å となるが、ギルソナイトコークスでは約 6.75 Å と

Fig. 10 (004) diffraction profiles of various carbons heat-treated.

Fig. 11 Change of (002) diffraction profile of gilsonite coke with heat treatment temperature under 5 kbar.

なるにすぎない。両者の差は見掛けの結晶子の大きさでさらに顕著に認められる。たとえば、 L_c ($_{002}$)で前者は約780 Åになるのに、後者は約370 Åでしかなく、格子歪 ϵ_c も後者の方が幾分大きい。この両者の差は、Fig. 10の(004)回折線図形の比較から明らかである。

高圧下加熱処理によって炭素の黒鉛化が促進されることはすでにPV-7およびその他の試料を用いて示されている^{5)~8)}。Table 1中にもPV-7について示したように、1700°C、1900°C処理物の $\bar{c}_0$ 、 L_c 、 ϵ_c ともに常圧下2800°C処理物とほぼ同じ値となっている。これに対して、ギルソナイトコークスの場合は、5 kbar下1900°C~2000°C処理物でも c 軸長は6.75 Å付近でしかなく、見掛けの結晶子の大きさも非常に小さく、格子歪が約0.04と非常に大きいことが特徴的である。このことは、Fig. 11に示した(002)回折線図形からも予想される。従来の一連の研究で用いてきた試料においては、5 kbar加圧下1600°C~2000°C処理によって常圧下2700°C以上の高温での加熱処理に匹敵する黒鉛化度をもつことが知られている^{5)~8)}。これに対して、ギルソナイトコークスの場合は、 $\bar{c}_0$ はほぼ同じ値となるが、 L_c あるいは格子歪 ϵ_c の観点からみれば、5 kbar下、2000°C処理をしても常圧下2800°C処理

Fig. 12 Orientation functions of pressure-sintered carbons.

に匹敵する値にまでならない。なお、粒のまま用いた場合と200~325メッシュに粉碎して用いた場合とを比較すれば、 $\bar{c}_0$ 、 L_c 両方の値からみて、いずれも前者の方が若干黒鉛化が進んでいる。しかし、ニードルコークスおよびPV-7に比べれば、やはり黒鉛化が進んでいない。

加圧・加熱処理後焼結体としてえられた試料の嵩密度はギルソナイトコークスを粒のまま用いた場合1.7~1.8 g/cm³であり、PV-7高温処理物に比べ、幾分低い値を示す。これに対して、200~325メッシュに粉碎した場合は嵩密度がさらに小さくなり、1.6~1.7 g/cm³であった。また、Fig. 12には、高圧下加熱処理物について測定した黒鉛結晶子の配向関数を示した。ギルソナイトコークスを原料とした場合には、結晶子の配向はPV-7に比べて極めて小さい。これは、ギルソナイトコークスのたまねぎ状組織の反映であろう。なお、高圧下焼結炭素の嵩密度および結晶子の選択的配向については、別報⁹⁾で他の多種類の炭素原料と比較・検討した。

4. 考 察

本実験の結果から、ギルソナイトコークスは、易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素のどちらかに分類するとすれば、前者に属するものではあるが、その中では、例えば、ニードルコークスに比べて黒鉛化性が悪い。ギルソナイトコークスでは、光学的異方性を示す単位（それは多分炭素六方網面の集合体と考えてよからう）の集合方式が、ニードルコークスとは非常に異なっており、小さな単位がほぼたまねぎ状に配列していること、さらにFig. 5c)に示したような配向の異なった小さなドメインが介在し、そのような組織が高温処理によっても破壊されないこと

に原因していると考えられる。高温処理によっても、球状の粒形が壊されないことと大きな格子歪 ϵ_g を持っていることは対応しており、ギルソナイトコークス中では炭素六方網面は大きな平面に成長しえず、彎曲していると考えられる。また、常圧下 2800°C に加熱処理することによって、細いクラックが見当らなくなり、コークス粒が緻密化したことは、このコークスが高密度黒鉛材の原料として使用されるゆえんであろう。Engle¹⁰⁾は、ギルソナイトコークスをフィラーとした等方性高密度黒鉛材を粉碎、比重分離し、各々のX線回折研究から、その構造・組織を議論しているが、ギルソナイトコークス粒子そのものについての観察を行っていない。

従来の高圧下黒鉛化の実験においては、易黒鉛化性炭素に分類されるPV-7でも、難黒鉛化性炭素に分類されるフェノール樹脂炭PH-7でも、5 kbar 下では1500°C 付近で急激に黒鉛化が進行することが知られている⁸⁾。この2種の試料PV-7とPH-7とは原試料の組織は極端に異なっている。光学的に前者が異方性であるのに対して、後者は等方性であって、原試料の組織の差が高圧下の黒鉛化に対しては大きな影響を持たない(むしろ、後者の方が黒鉛化し易い傾向さえ認められた)と考えられた。本実験で用いられたギルソナイトコークスは、ニードルコークス(またはPV-7)と組織上では上記のPV-7とPH-7ほど大きな差はないが、球状粒子と言った特異な組織を持ち、しかも、その組織が高圧下でさえも高温まで残存しており、むしろ、高圧下において、ニードルコークスとの黒鉛化性の差が大きく観測されたことは興味深い。このギルソナイトコークス粒を200~325メッシュに粉碎後、加圧・加熱処理しても全く黒鉛化性が改良されず、大きな格子歪を内蔵している。このことから、黒鉛化性の差を生ぜしめている有効な組織の単位は44μ以下の小さなもので、たとえば、それがたまねぎ状に配列していたため、強く曲がっていたり、あるいは強い架橋結合が存在しており、それが黒鉛化の進行を妨げているのであろう。

高圧下における炭素の黒鉛化と関連して、我々はフェノール樹脂炭を高圧下で加熱処理した試料の偏光顕微鏡観察から、原料の粒が互いに接触した応力集中点から異方的な黒鉛構造が発生し、成長することを明らかにした¹¹⁾。また、Fischbach¹²⁾は、各原料炭素はその組織、あるいは構造、に由来する大きな内部応力(intrinsic internal stress)をすでにもっており、それが印加応力(applied stress)に付加されて、黒鉛化を起こすに要する応力の閾値(threshold stress)¹⁴⁾を容易に越えうるとして、高圧下での低温で急激な黒鉛化を説明しようとした。しかし、ギルソナイトコークスがなぜ高圧下で

も黒鉛化しないかを、これらの考え方で説明することは不可能である。本実験結果は、原試料のもつ組織が高圧下黒鉛化においても重要な役割をもつことを示している。そして、組織を異にする試料においては、粒の接触点における応力集中度も異なるであろうし、粒内での応力の伝達も異なるであろうから、組織の黒鉛化性への影響は、高圧下においては常圧下とは異なったものであり、より複雑であることも考えられる。なお、ポリ塩化ビニル炭PV-7については、常圧下で前加熱処理した試料では、高圧下加熱処理した場合、原試料PV-7あるいはPH-7において優先的であった不均一黒鉛化がむしろ抑制されて、高温で均一黒鉛化が優先すると考えられる実験結果をえている¹⁵⁾。

このギルソナイトコークスはかなり多量の硫黄および窒素を含んでおり⁸⁾、原料の組織のみでなく、不純物元素の高圧下黒鉛化に対する影響についても、さらに検討する必要がある。

本実験に使用したギルソナイトコークスは、日本原子力研究所 佐々木泰一博士より御提供いただいたものである。また、走査型電子顕微鏡観察については、名古屋工業技術試験所第5部に種々の御便宜をはかっていただいた。さらに、試料の常圧下 2800°C 処理は、武蔵工業大学 菱山幸宥助教授にお願いした。ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 例えば、鈴木、セラミックス, 7, 45 (1972); G. B. Engle and W. P. Eatherly, High Temp-High Press. 4, 119 (1972)
- 2) E. M. Wewerka, Carbon 6, 93 (1968)
- 3) H. Marsh, J. W. Akitt, J. M. Herley, A. P. Warburton, J. Appl. Chem. Biotechnol., 21, 251 (1971)
- 4) R. E. Franklin, Proc. Roy. Soc. London. A209, 196 (1951)
- 5) T. Noda, and H. Kato, Carbon 3, 289 (1965)
- 6) T. Noda, K. Kamiya, and M. Inagaki, Bull. Chem. Soc. Japan 41, 485 (1968)
- 7) 稲垣, 玉井, 中 (未発表)
- 8) K. Kamiya, M. Inagaki, M. Mizutani and T. Noda, Bull. Chem. Soc. Japan. 41, 2169 (1968)
- 9) 稲垣, 玉井, 堀井, 中, 第25回炭素材料研究発表会発表
- 10) G. B. Engle, Carbon 8, 485 (1970)
- 11) K. Kamiya, M. Inagaki, and T. Noda, Carbon 9, 287 (1971)
- 12) K. Kamiya, M. Inagaki, and T. Noda, High Temp-High Press. (in press)
- 13) D. B. Fischbach, "Chemistry and Physics of Carbon" Vol. 7, Marcel Dekker (1971) p. 71
- 14) T. Tsuzuku, "Proceedings of the 4th Conference on Carbon" (1960) p. 403
- 15) K. Kamiya, M. Inagaki, H. Saito and T. Noda, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 926 (1970)