メソカーボン・マイクロビーズ添加法による バインダーピッチの製造と性状

筒井 博*・山田泰弘**・本田英昌**

(昭和50年8月2日受理)

Production and Characteristics of Binder Pitch Containing Meso-carbon Microbeads

Hiroshi TSUTSUI*, Yasuhiro YAMADA** and Hidemasa HONDA**

* (Mitsui Coke Co. LTD.; Gosei-machi, Omuta)

** (National Industrial Research Institute of Kyushu; Shuku-machi, Tosu)

Binder pitch for the production of carbon materials was prepared by adding meso-carbon microbeads (Type-M) to straight coal-tar pitch.

The straight coal-tar pitch containing 0-20 wt% Type-M microbeads was heat-treated at temperatures between 300 and 400°C. The amounts of fixed carbon (FC), benzene insolubles (BI) and quinoline insolubles (QI), and softening point (SP) of the pitch were measured. Then, the capability in using the pitch as binder for carbon materials was examined by measuring compressive strength of the carbon blocks prepared by using the pitch.

Values of FC, BI, QI and SP of the pitch increased linearly with increasing of additional amounts of Type-M microbeads and could be estimated from its additional amounts. The compressive strength of carbon blocks prepared from the mixture of the 35 wt% pitch with 65 wt% coke powder was measured. The compressive strength of carbon blocks had high values when the pitch containing 3-10 wt% Type-M microbeads were used, and these values were higher than those of the carbon blocks produced by using commercial binder pitch.

These results show that the characteristics of pitches can be controlled easily by additional amounts of meso-carbon microbeads and that the carbon blocks in which these pitches are used as a binder have high compressive strength.

1. 緒 言

一般に、電極用バインダーピッチの製造はコールタールの蒸留釜残であるストレートピッチを約400°Cで加熱して改質する方法(熱改質法)が用いられている。この方法によって、ストレートピッチは熱分解・熱重合反応により軟化点、固定炭素量、ベンゼン不溶分量およびキノリン不溶分量が増加し、バインダーピッチとして適性を備えたピッチとなる。この方法によって得られるピッチの品質は石炭の品質、コークス炉の操業条件、ストレートピッチの熱処理条件によって左右され、ストレートピッチの性状によっては適性を備えたバインダーピッチが得られない場合がある。それは、一般には固定炭素量を多くしようとすると軟化点が高くなる傾向があり、熱改質時の操業条件の厳密な管理を必要とする。一方、市

販のバインダーピッチの性状は軟化点90°C、固定炭素量55~60%、ベンゼン不溶分量約30%、キノリン不溶分量約10%程度である。このような性状をもつピッチを偏光顕微鏡下で観察するとピッチ中に光学的異方性小球体が発生しはじめた段階か、あるいはその直前の段階であることが認められ¹⁾、バインダーピッチ中にはメソフェース小球体あるいはその前駆体が存在することが重要である。しかしながら、ストレートピッチ中のキノリン不溶分(α 成分)はそれ自体、粘結性を持たない²⁾が、このときのキノリン不溶分は、メタフェース(フリーカーボン)を指すのであって、同じキノリン不溶分であっても熱処理によって生じたメソフェースとは異なる。ピッチ中に生成したメソフェース小球体をピッチマトリックスから分離して得たメソカーボン・マイクロビーズはそれ自体は加熱によって熔融しないが、加圧等によって互いに密着させることにより、焼結する³⁾ことから、わずかに粘結性を有すると考えられる。

* 三井コークス工業(株):福岡県大牟田市合成町

** 九州工業技術試験所:佐賀県鳥栖市宿町

以上の考えに基づいて、メソカーボン・マイクロビーズをストレートピッチに添加して、バインダーピッチとする方法を試みた。そして、得られたピッチの特性値を調べるとともに、このピッチをバインダーとする炭素材を製造し、その機械的強度試験からバインダーとしての適否を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

実験に用いたメソカーボン・マイクロビーズはコールタルピッチを430℃で90分熱処理し、このピッチ中に生成したメソフェース小球体をキノリン不溶分としてピッチマトリックスから分離したType-M⁴⁾を用いた。

このメソカーボン・マイクロビーズType-Mの製造法および性状については既報⁴⁾のものと同一である。

メソカーボン・マイクロビーズを添加する原料ストレートピッチはメソカーボン・マイクロビーズを製造するために用いたコールタルピッチと同じであり、その性状をTable 1に示す。

2.2 メソカーボン・マイクロビーズの原料ピッチへの添加とその熱処理

実験に用いた装置の概略をFig. 1に示す。500 mlのガラス製円筒容器に原料ピッチを約300 gとり、メソカーボン・マイクロビーズを全体として0~20 wt %になるように加えた。そして、250℃に加熱した塩浴中で溶解、

Table 1 Characteristics of straight coal-tar pitch

Softening point	Fixed carbon	Benzene insolubles	Quinoline insolubles
58.0℃	51.2%	19.5%	2.9%

Fig. 1 Apparatus

混合したのち、窒素ガスを100 ml/min 流し、かくはんをしながら300~400℃の所定温度まで3℃/minで昇温し、この温度で30分間保持した。時間経過後、ただちに容器を塩浴中から取り出し、室温まで冷却して、メソカーボン・マイクロビーズ添加ピッチ（以下試料ピッチという）を得た。

2.3 試料ピッチの特性値の測定

得られた試料ピッチの特性値として軟化点(SP)、固定炭素量(FC)、ベンゼン不溶分量(BI)、およびキノリン不溶分量(QI)を測定した。軟化点は微量融点測定法により、固定炭素、ベンゼン不溶分およびキノリン不溶分の量はJIS. K-2425に準拠して測定した。また、ピッチの組織は試料ピッチを樹脂に埋込み、常法にしたがって研磨したのち、ライツ社製オルソルックス反射偏光顕微鏡を用いて観察した。観察はクセノンアークを光源とし、直交ニコル下で行なった。

2.4 炭素材の調製と得られた炭素材の物性の測定

試料ピッチのバインダーとしての適否を調べるために、このピッチをバインダーとして炭素材を調整し、その圧縮強度を求めた。なお、ここで用いた試料ピッチは300℃で熱処理して得たものである。炭素材は次のようにして調整した。270 mesh 以下に粉碎した石油コークス65 wt %と試料ピッチ35 wt %を混合し、窒素置換したニーダー中で130℃、60分混練した。そして、これを実験室用押し成型機で20 mmφ×100 mmに成型した。押し出し圧力1 ton/cm²、温度120~140℃、押し出し速度10 mm/minである。またモールド成型法によって、成型圧1 ton/cm²で20 mmφ×10 mmの成型体を調製した。これらの成型体をコークス粉中に埋め、20℃/hrで1000℃まで昇温し、この温度で60分間保持して焼成した。さらに、この焼成体をタンマン炉で400℃/hrの速度で2800℃まで昇温し、この温度で60分間保持して黒鉛化処理した。

得られた炭素材の圧縮強度試験はインストロン式精密万能試験機を使用し、押し出し成型体については押し出し方向に対して直交方向に、またモールド成型体については成型時の加圧方向に対して平行方向に、1 mm/minの速度で加圧し、その最大破壊強度を圧縮強度とした。試験個数は6個以上でその平均値を求めた。なお、比較のため市販のコールタル系バインダーピッチを用いて上記と同様にして焼成体を調製しその強度を測定した。

また、押し出し成型法によって得た成型体を黒鉛化処理した炭素材の電気抵抗値およびX線パラメーターの測定を行なった。電気抵抗値の測定はケルビン式ダブルブリッジ法によって行なった。測定温度は室温である。X線パ

ラメーターは粉末試料を用い、学振法⁵⁾にしたがって測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 試料ピッチの特性値の変化

Table 1に示した原料ピッチにメソカーボン・マイクロビーズを0~20 wt%添加し、300~400℃で熱処理して得たピッチの収率と特性値(軟化点, 固定炭素量, ベンゼン不溶分量, キノリン不溶分量)の変化をFig. 2に示す。試料ピッチの収率はFig. 2に示すように熱処理温度が同じ場合, メソカーボン・マイクロビーズの添加量を変化させてもほとんど同じであった。試料ピッチの特性値はメソカーボン・マイクロビーズの添加量が増加するにしたがって, 直線的に増加することが認められるが, 熱処理温度が高くなっても, その増加割合にとくに違いは認められなかった。この特性値をみると, メソカーボン・マイクロビーズの添加量が5~10 wt%のとき, 市販バインダーピッチのそれに近い値を示した。またこれらの特性値のうち固定炭素量, ベンゼン不溶分量およびキノリン不溶分量はメソカーボン・マイクロビーズの量とその特性値(固定炭素量 92%, ベンゼン不溶分量および

キノリン不溶分量は 100%)から次式によって表わされる。

$$\begin{aligned} FC &= \{FC_t (100 - MC) / 100\} + 0.92 MC \\ BI &= \{BI_t (100 - MC) / 100\} + MC \\ QI &= \{QI_t (100 - MC) / 100\} + MC \end{aligned} \quad (1)$$

ここで, FC_t , BI_t , QI_t はメソカーボン・マイクロビーズの添加量が零のとき試料ピッチの各々の量 (wt%), MC はメソカーボン・マイクロビーズの添加量 (wt%)である。この式から求めた値はFig. 2に示した値(実測値)と±0.5%で一致した。試料ピッチの特性値が式(1)で表わされることは, この特性値がメソカーボン・マイクロビーズの添加量によって左右され, 添加したメソカーボン・マイクロビーズは単純に試料ピッチ中に混合していることを示唆している。なお, 軟化点についても, 上式と同様の直線関係で表わすことができる。すなわち, $SP = \{SP_t (100 - MC) / 100\} + MC$ 。ピッチの軟化点は種々の要因, すなわち, 低沸点成分量, 分子量分布, 化学組成, フリーカーボン量, さらにピッチ中のメソフェースの状態⁶⁾などが関与するため複雑となり, 従来あまり検討されていない。とくに, メソフェースの状態が軟化点に大きな影響を与える⁶⁾が, 本実験の場合のように, その量によって軟化点が単純に変化することは興味ある現象である。

この特性値のうち軟化点と固定炭素量の関係を求めてみた。Fig. 2に示した試料ピッチの軟化点と固定炭素量との関係をFig. 3に示す。また比較のために原料ストレートピッチを400℃以上で種々の熱処理条件で処理した

Fig. 2 Influence of MC on characteristics

Fig. 3 Relation between fixed carbon and softening point
(a: Straight pitch, b: Sample pitch)

ピッチについても示した。Fig.3中(a)で示した原料ストレートピッチの場合と、同図中(b)で示したMC添加の試料ピッチの場合では、固定炭素量の増加割合に対する軟化点の上昇割合は異なり、原料ストレートピッチの場合は固定炭素量1%の増加に対して軟化点は約4℃上昇する。この関係はコールタールピッチから工業的製法で得られたバインダーピッチの場合と全く同一の関係⁷⁾であり、また、石油系重質油を400~440℃で熱処理して得られるピッチの場合も同様である⁸⁾。一方、MCを添加して得た試料ピッチの場合は、固定炭素量1%の増加に対して、軟化点の上昇割合は約2℃である。しかし、試料ピッチのうち、MC無添加の場合もFig.3(b)で示された*。そのため、厳密にはいえないが、概略的には、ピッチの改質法として、原料ピッチを熱処理する方法にくらべて、メソカーボン・マイクロビーズを添加する方法は、ピッチ中の固定炭素量が同じであっても軟化点の低いピッチを得る方法であるといえよう。

試料ピッチの組織を偏光顕微鏡で観察した。その結果をFig.4に示す。これは熱処理温度が300℃の場合であるが、他の熱処理温度の場合でも同様である。添加したメソカーボン・マイクロビーズはピッチ中によく分散されているのが認められる。また、原料ピッチ中に含まれていたメタフェーズ⁴⁾はピッチ(光学的等方性)中に分

Fig. 4 Micrographs of heat-treated pitch after the addition of meso-carbon microbeads Type-M (H.T.T. 300°C) (Reflected polarized light, 250x) Amounts of MC: 4-a; 0%, 4-b; 10%

* MC無添加の場合、Fig.3中(b)で示されたのは、同図中(a)の場合と異なり、熱処理温度が400℃以下で、かつ、短時間であるため、ピッチの熱分解、熱重合反応がほとんど起っていないことによるものと推定している。

散されており、とくに添加したメソカーボン・マイクロビーズとの間には何ら関係は認められない。この結果から、メソカーボン・マイクロビーズはピッチ中に容易に分散することがわかった。

以上の結果からストレートコールタールピッチにメソカーボン・マイクロビーズを添加することによってピッチの特性値は市販のバインダーピッチのそれらと同じ値をもつものにするのが可能であることがわかった。従来の熱改質法によって得られるピッチは約400℃で長時間熱処理されたもので、ピッチ全体として高分子化していると考えられる⁹⁾。これに対して本実験による改質は300~400℃で短時間熱処理したものであるため、ピッチとしては沸点の低い成分が除去された程度でピッチとしての特性値はそれほど増加するとは考えられないので、本改質における特性値の増加は大部分、添加したメソカーボン・マイクロビーズによるものと考えられる。すなわち、添加したメソカーボン・マイクロビーズは炭化初期段階でピッチ中に生成するメソフェーズに相当するのであるから、ピッチの特性値が添加量の増加と共に高い値となったとしても、それはピッチ全体が高分子化したためではない。このことはFig.2に示したメソカーボン・マイクロビーズの添加量が零の場合のピッチの特性値はTable 1に示した原料ピッチの値と、試料ピッチの収率から求めた値*とほぼ一致することからもいえる。

また、Fig.2からわかるようにキノリン不溶分量と β -成分量との関係はキノリン不溶分量に対して β -成分量が、ほぼ一定であり、真田らが示した、この2つの量の間の関係^{1)**}にあてはまらないことも明らかである。なお、式1で表わされるFig.2の試料ピッチの特性値は原料ストレートピッチのそれらを基にした式2から求めることが可能である。すなわち、

$$\begin{aligned} FC &= \{FC_i (100 - MC) / Y\} + 0.92 MC \\ BI &= \{BI_i (100 - MC) / Y\} + MC \\ QI &= \{QI_i (100 - MC) / Y\} + MC \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 FC_i 、 BI_i 、 QI_i は原料ピッチの固定炭素量(wt%)、ベンゼン不溶分量(wt%)およびキノリン不溶分量(wt%)であり、Yは試料ピッチの収率(wt%)である。この式(2)から求めた値とFig.2の値(実測値)と

$$\begin{aligned} * \text{式 } FC_t &= \frac{FC_i}{Y} \times 100, \quad BI_t = \frac{BI_i}{Y} \times 100, \quad QI_t = \\ &= \frac{QI_i}{Y} \times 100 \text{ から求めた。Y: 収率。} \end{aligned}$$

** ピッチ類を熱処理したとき、ピッチ中のキノリン不溶分量が約10%で β -成分量は最大値を示し、キノリン不溶分量が増加するとともに β -成分量は減少する。この関係は石炭系ピッチのほかに石油系重質油から得られるピッチも同様である⁸⁾。

Fig. 5 Influence of MC on compressive strength and bulk density

は±1%の範囲で一致する。

3.2 試料ピッチをバインダーとした炭素材の物性

押出し成型法によって得られた焼成体の圧縮強度試験の結果をFig. 5aに示す。強度は1000°Cおよび2800°C処理のいずれの場合も、メソカーボン・マイクロビーズの添加量が3~10 wt%で最も大きな値を示し、それ以上添加量が増すと強度は低下する傾向がある。しかも、添加量3~10 wt%のものは市販のバインダーピッチ（コールタルピッチA：SP 98.5%，FC 59.3%，BI 30.5%，QI 8.7%）を用いた場合よりも大きな強度を示すことがわかる。しかし、かさ比重は強度とは逆に添加量3~10 wt%で最も低い値を示した。一方、Fig. 5bにモールド成型法によって得た焼成体の圧縮強度試験の結果を示す。この場合にも強度は押出し成型体の場合と同様にメソカーボン・マイクロビーズの添加量が3~10 wt%のときに最大値を示した。その強度は押出し成型体の場合よりも大きい。しかし、かさ比重の変化は押出し成型体の場合とは逆に添加量3~10 wt%で最も大きな値を示し、その変化は圧縮強度の変化に対応している。なお成型法の違いによる焼成体のかさ比重の変化に違いが生ずる原因については、今の所不明である。

このように、成型法にかかわらず得られた炭素材の圧縮強度はメソカーボン・マイクロビーズの添加量が、3~10 wt%のピッチが最も大きな値を与えることがわかった。これは、Fig. 2に示したように添加量3~10 wt%のピッチは固定炭素量、ベンゼン不溶分量、キノリン不溶分量が一般的なバインダーピッチのそれに近い値を持つものである。このことは本改質法によって得られるピ

ッチの場合でも、一般的なバインダーピッチとほぼ同じ値を持つものがバインダーとして適性を備えているものと考えられる。2800°Cで黒鉛化処理した焼成体の電気抵抗値とX線パラメーターをTable 2に示す。この表から、電気抵抗値はメソカーボン・マイクロビーズの添加量によって、ほとんど変化は認められない。そして、その値は市販のピッチを用いた場合とほぼ同じである。また、X線パラメーターから得られる見かけの炭素結晶子の大きさ $L_{c(002)}$ および層間距離 $d_{(002)}$ の値も添加量による顕著な差は認められず、その値は市販のピッチを用いた場合と同程度である。以上の結果からみて、添加したメソカーボン・マイクロビーズは炭素材の黒鉛化性には大きな影響は及ぼさないものと思われる。

Table 2 X-ray analysis and resistivity of carbon blocks (HTT 2800°C)

MC (wt%)	$d_{(002)}$ (Å)	$L_{c(002)}$ (Å)	Resistivity ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)
0	3.37	576	10.5
6	3.38	664	11.4
10	3.37	636	10.5
20	3.37	511	9.6
Coal-tar pitch A	3.38	615	10.9

4. ま と め

ストレートコールタルピッチにメソカーボン・マイクロビーズを添加することによってピッチの改質が可能であることがわかった。そして、本改質法によって得られるピッチも、軟化点を除いてその特性値が従来の熱改質法によって得られるピッチと、ほぼ同じ値をもつものが

バインダーピッチとして適性を備えていることがわかった。本改質法の特徴として次の2つがあげられる。①メソカーボン・マイクロビーズの添加量が多くなるにしたがって、いずれの特性値も増加する。しかし、固定炭素量の増加割合に対して、軟化点のそれは小さい。②原料ピッチに対してメソカーボン・マイクロビーズの添加量と熱処理条件を適当に選ぶことにより、必要とする性状をもつピッチが得られる。

文 献

- 1) 真田, 古田, 熊井, 木村, 炭素, **1972** (No. 71) 133, Y. Sanada, T. Furuta, H. Kimura and H. Honda, Fuel, **52**, 143 (1973)
- 2) 園田 晋, “炭素工業用粘結剤に関する研究” (1957) p. 220
- 3) 本田, 山田, 石油誌, **16**, 393 (1973)
- 4) 本田, 山田, 大井, 福田, 炭素, **1973** (No. 72) 3, Y. Yamada, T. Imamura, H. Kakiyama, H. Honda, S. Oi and K. Fukuda, Carbon, **12**, 307 (1974)
- 5) 学術振興会第117委員会, 炭素, **1963** (No. 63) 25
- 6) 井口, 大井, 山田, 有田, 中川, 本田, 第8回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, p. 46, 47 (1971)
- 7) 牧 克己, “ピッチの物性とその応用に関するセミナー” テキスト, 炭素材料研究会 (1974) p. 49
- 8) 山田, 本田, 阿部, 石油誌, **18**, 758 (1975)

学振第117委員会第136回会議

昭和50年9月25日, 26日, 学振第117委員会第136回会議が東京都神田学生会館において開催された。下記の資料が提出され, 活発な討論がなされた。

提出資料

- 117-136-A-1 各種構造解析法の比較・検討(Ⅱ)
(北大工) 加藤 隆ほか
- 117-136-A-2 重質油の熱処理過程における硫黄の挙動
(興亜石油) 山崎平馬ほか
- 117-136-A-3 塩化アルミニウム添加によるカフジ減圧残油の熱処理反応 — 添加率の影響 —
(公資研) 真田雄三ほか
- 117-136-A-4 熱処理温度とX線パラメーターの変化
(公資研) 真田雄三ほか

- 137-136-A-5 石油系重質油の炭化に関する研究 — 原料油組成とコークス特性について —

(興亜石油) 角田三尚ほか

- 117-136-A-6 BN粉末中にうめたフェノール樹脂炭の加圧加熱処理
(三重大工) 神谷寛一

なお, C分科会では, 12th Conference on Carbonでの物性関係のトピックスについて(都竹卓郎(日大理工))および高圧下黒鉛化炭素の高分解能電子顕微鏡観察結果について(稲垣道夫(名大工))の口頭発表が, B分科会では, 原子炉および核融合において要求される黒鉛材料について(鈴木弘茂(東工大))および, 12th Conferenceおよび欧米研究所・会社を訪ねて(小林和夫(九工試))の口頭発表があった。