微粉コークスの高压下加熱処理 によって作られた高密度黒鉛

稲垣道夫*・三輪義弘**

(昭和50年12月6日受理)

High Density Graphites prepared by Heat Treatment of Fine Powder of Coke under 5 kbar

Michio INAGAKI* and Yoshihiro MIWA**

* Faculty of Engineering, Nagoya University

** Toyo Carbon Co., Ltd. Chigasaki Factory

密度の高い黒鉛材を製造することは、炭素工業における一つの課題として、多くの努力と試みが積み重ねられてきた。そして、その努力が多くの新しい炭素材を生みだしてきた。たとえば、再結晶黒鉛 (recrystallized graphite) と呼ばれた密度の高い黒鉛材¹⁾、炭化水素カスの熱分解による熱分解炭素およびその複合材²⁾、さらに組織が緻密で等方的な POCO 社の黒鉛材³⁾などをあげることができる。また、いわゆるホットプレス方式によって密度を上げる試みも多く、Boder and Fitzer⁴⁾は 700 kg/cm^2 、 2750°C で加熱をおこない、 $2.0\sim 2.1\text{ g/cm}^3$ のかさ密度の黒鉛材を、Chard and Niesz⁵⁾は 1000 kg/cm^2 の静水圧下で $2200^\circ\text{C}\sim 2500^\circ\text{C}$ に加熱し、 2.13 g/cm^3 までの密度の高い黒鉛材をえた。また、小林ら⁶⁾は 200 kg/cm^2 下で 2200°C に加熱する際に硼酸を少量添加することによって密度、黒鉛化度などの物性を著しく改良しうることを報告している。筆者の一人は、炭素の黒鉛化に対する加圧の効果を 5 kbar (約 5000 kg/cm^2) までの圧力下での加熱処理によって検討してきた^{7~10)}。そして、 1500°C 付近の低温で黒鉛化が急激に進行すると同時に、密度も著しく増加させうることを見出し、報告してきた。

本研究では、ピノチコークスの黒鉛化した微粉を原料として 5 kbar 加圧下で加熱処理した試料についてかさ密度、浸液比重、気孔分布の測定をおこない、同じ原料を用いて工業的に試作された高密度黒鉛材 (A660) および POCO 黒鉛 (DEP-1) と比較・検討した。加圧下加熱処理は 1300° 、 1500° 、 1700° および 1900°C で 1 時間 おこ

ない、原料としてはピノチコークスを振動ホールミルで粉碎した超微粉 P-1 (17μ 以下の粒度で、 5μ 以上が約 55%) および $43\sim 73\mu$ ($200\sim 325\text{ mesh}$) に粒度をそろえた微粉 P-2 のそれぞれを工業炉で黒鉛化処理した二種を原料とした。装置、その他については別に報告したものと同じである⁹⁾。

Fig 1 に 5 kbar 下加熱処理温度にともなうかさ密度の変化を示した。 1900°C 処理試料については、粉碎してヘンセンによる浸液比重 (真比重) を測定したので、同図中にプロットした。POCO 黒鉛のかさ密度が 1.74 、試作品 A660 が 1.84 g/cm^3 であることからすれば、5 kbar 下ではすでに 1300°C 処理できわめて高いかさ密度を示すと言える。5 kbar 下 1900°C 処理した二試料および比較の二試料いづれもが浸液比重は 2.200 g/cm^3 と測定さ

Fig 1 Changes of bulk density with
HTT on the samples prepared from
the fine powders P-1 (below 17μ) and
P-2 ($43\sim 73\mu$) under 5 kbar
The values of immersion density are
also shown

* 名古屋大学工学部 名古屋市千種区不老町

** 東洋カーボン茅ヶ崎工場 茅ヶ崎市円蔵

Fig. 2 Change of cumulative pore volume with pore diameter

- a) POCO graphite (DEP-1) and the graphite prepared from the fine powder by usual technique
b) the samples prepared from the fine powder P-1 at different temperatures under 5 kbar

れたので、5 kbar下処理試料が非常に低い気孔率を持つこととなり、このことは、各試料の吸水率の測定結果とも一致した。すなわち、POCO黒鉛の吸水率が約9%、試作品A660が約6%であるのに比して、5 kbar 1900°C処理の二試料のそれは0.1%以下と極めて低い値を示した。前報¹²⁾での各種の原料炭素を加压加熱処理した結果から、より密度の高い焼結体をうるには、あらかじめ高温処理をし、粒度のこまかい原料を用いることが有利であることが推論された。しかし、本研究の結果は、あまりにも粒度のこまかい原料を選ぶとかえって焼結体の密度をあげえないことを示している。これは、加压、加熱前の試料の充填状態が生成焼結体のかさ密度に反映するためと思われる。

2種の原料ともあらかじめ黒鉛化されているので、加压・加熱処理後の試料について測定したc軸長はいつれの試料も6.728 Åであり、原料と黒鉛化度に差は認められなかった。

Fig. 2には、水銀圧入法によって測定した気孔分布を積算気孔容積と気孔直径の関係で示した。POCO黒鉛および試作品A660がそれぞれ0.5~0.6 μおよび0.7~0.8 μの均一な径の気孔を持っているのに対して、5 kbar下加熱処理試料では非常に小さい0.01~0.1 μの気孔を持

つことが特徴的である。

文 献

- 1) R. M. Bushong and E. A. Neel, "Proceedings of the Fifth Conference Vol. 1" (1962) pp. 595
- 2) W. V. Kotlensky, "Chemistry and Physics of Carbon" Vol. 9, Marcel Dekker, New York (1973)
- 3) 例えば、等方性黒鉛研究グループ調査報告書(昭和47年9月), 日本学術振興会
- 4) H. Boder and E. Fitzer, Carbon, 8, 453 (1970)
- 5) W. C. Chard and D. E. Niesz, 11th Conference on Carbon, Extended Abstract p. 71 (1973)
- 6) 小林, 松下, 小川, 本田, 炭素, 1975 [No. 82] 118
- 7) T. Noda, K. Kamiya and M. Inagaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 485 (1968)
- 8) K. Kamiya, M. Inagaki, M. Mizutani and T. Noda, *ibid.*, 41, 2169 (1968)
- 9) M. Inagaki, S. Hayashi, K. Kamiya and S. Naka, High Temp.-High Press., 3, 355 (1971)
- 10) K. Kamiya, M. Inagaki and T. Noda, *ibid.*, 5, 331 (1973)
- 11) M. Inagaki, Y. Tamai, S. Naka and K. Kamiya, Ceram. Bull., 52, 856 (1973)
- 12) 稲垣, 中, 粉体および粉末冶金, 22, 87 (1975)
- 13) M. Inagaki and S. Naka, J. Mat. Sci., 10, 814 (1975)