磨砕したコークスを原料とする 高強度硬質炭素材の試作

小川一太郎*・小林和夫*・本田英昌**

(昭和52年10月7日受理)

Preparation of Strong and Hard-Type Carbon Solids from Ground Petroleum Coke Powder

Ichitaro Ogawa, Kazuo Kobayashi and Hidemasa Honda

National Industrial Research Institute of Kyushu
Shuku-machi, Tosu-shi, Saga-ken, Japan

Carbon solids were prepared from ground green-petroleum coke powder without using any binder material. Green-petroleum coke powder was ground for various times from 15 min to 44 hr and was formed into cylindrical shape with diameter of 20 mm under a pressure of 2000 kg/cm². Then the formed samples were heat-treated at 1000°C and then to the final temperature at 2700°C or 2800°C.

Some properties of the carbon solid thus obtained were investigated in relation to grinding time. Bulk density increased from 1.55 g/cm³ for 15 min-ground coke to 1.90 g/cm³ for 44 hr-ground and porosity also decreased from 23% to about 5%. Shore hardness, compressive strength and $d_{(002)}$ spacing of carbon solids increased with time. The carbon solid with Shore hardness of about 100, compressive strength of 1500 kg/cm² and $d_{(002)}$ spacing of 3.39 Å was obtained from the powder ground for 44 hr.

1. は し が き

一般に炭素材は、骨材コークスと粘結材を混練し、これを成形焼成することによって製造される。しかし、この方法では、高密度の炭素材は得られにくく、また、長期間の工程を必要としている。このため、最近、炭素材の新製造法の開発が多数試みられている。その一つとして、粘結材を使用せずに炭素材を製造する方法があげられる。たとえば、仮焼コークスを原料としたH. I. P. (Hot isostatic press)¹⁾や超高圧下加熱^{2,3)}による高密度炭素材の製造法、あるいは、焼結促進剤を添加した原料粉末を加圧焼成することによる高密度炭素材の製造法^{4~6)}がある。また、いく分かの揮発分を含む、いわゆる半成コークス、あるいはそれに類する素材を原料とし

た常圧下焼成による炭素材の製造法がある。たとえば、改質ピッチを使用する方法^{7~11)}、メソカーボンマイクロビーズを使用する方法¹²⁾、低温乾留ピッチコークスを使用する方法¹³⁾等が試みられている。

一方、粉体の性質に与える磨砕の影響については、メカノケミストリーとして広範囲の研究がなされている。その中で粉体の焼結に関するものでは、その成形性、および焼結性が原料の磨砕あるいは粉碎により向上する例が知られている¹⁴⁾。炭素類においても磨砕に関して多くの研究が行われているが、炭素類の焼結性に与える原料粉末の磨砕の効果を調べた例はみあたらない。

そこで筆者らは試料として約500°Cで製造されたコークス(生コークス)を選び、これを長時間磨砕した後、成形後、高温処理することにより、炭素焼成体の製造を試みた。本報告では、磨砕にともなう原料コークスの性状変化、および得られた焼成体の2,3の物性について述べる。

*九州工業技術試験所：佐賀県鳥栖市宿町

**現在，CPC研究会，日本産業技術振興協会：東京都港区西新橋2丁目7番地

2. 実験方法

1) 焼成体原料の調整と予備成形

実験に供した原料はディレードコーカー法により、約500℃の温度で製造された石油コークス(生コークス)で、その性状は揮発分量8.7%, みかけ比重 1.35 g/cm^3 である。この原料粉末(60~100メッシュ)をらいかい機により空气中で15分~44時間磨砕した。らいかい機の乳鉢と乳棒は炭化タングステン製、乳鉢の寸法は深さ65mm, 内径140mm, 乳棒の回転速度は自転165, 公転50 rpmである。試料投入量は1回5gとした。

次に、所定時間磨砕した原料は、内径20mmの片押しダイスを用いて万能試験機により予備加圧成形した。1回の成形量は5g, 成形圧は 2000 kg/cm^2 とした。

2) 焼 成

次に、予備成形により得られた成形体(約 $20\text{ mm}\phi\times 12\text{ mm}$)を炭素粉末中に埋め込み、室素気流中1000℃で1時間焼成した後、さらにタンマン炉を用いて、アルゴン気流中2800℃, または2700℃で60分および90分焼成した。昇温速度は1000℃まで通常300℃/hr, 1000℃以上では400℃/hrとした。また、1000℃までの焼成では昇温速度を25~400℃/hrの範囲で変化させて、得られる焼成体の形状に与える昇温速度の影響を調べた。

3) 物性測定

各所定時間磨砕した原料粉末についてはそれぞれ、揮発分量, みかけ比重, および(002)X線回折図形の変化を調べた。また、磨砕時間にともなう粉末形状の変化を走査型電子顕微鏡により観察した。

1000℃焼成体については、焼成による重量減少率, 線収縮率および気孔率の変化を測定し、焼成体の緻密さに与える原料粉末磨砕時間の影響を調べた。

2700℃, 2800℃焼成体については、かさ密度, 圧縮強度, ショアー硬度, および試料研磨面の走査型電子顕

微鏡観察を行った。また、X線回折法により $d_{(002)}$ と a_0 の値を求め、焼成体の黒鉛化度と原料粉末磨砕時間との関係を調べた。測定法は以下のとおり行った。

揮 発 分 量: JIS. M8812に従った

か さ 密 度: マイクロメータにより、寸法かさ密度として求めた。

みかけ比重: ピクノメータを使用して、ブタノール浸液比重として求めた。

圧 縮 強 度: 端面を研削して平滑にした試料を試験片(約 $18\text{ mm}\phi\times 11\text{ mm}$)として、強度試験機により歪速度 0.5 mm/min で行った。

気 孔 率: 試料を水中で約3時間煮沸して放冷し、水中重量と飽水重量により求めた。

X 線 回 折: 自動記録式X線回折装置により、学振法に準じて測定した。

3. 実験結果

1) 磨砕にともなう原料粉末の性状変化

磨砕時間にともなう原料粉末の走査型電子顕微鏡写真の例をFig.1に示す。磨砕処理前の原料粉末は60~100メッシュに粒度調整したものであり、従って150~250 μm の粒径を有している。この原料粉末は15分間の磨砕により、Fig.1(a)に示すように数 μm ~数十 μm の粒径分布をもつ粉末となる。個々の粒子は縁が角ばった不規則な形態を示し、この段階では磨砕により単にコークス粒子が破壊され、細かな破片粒になったにすぎないことを示している。磨砕時間が長くなるにつれてFig.1(b)(6時間磨砕)に示すように、粒子径は減少し、かつ比較的均一化してくる。また、粒子形状がやや丸みを帯びてくるのが観察される。この粒子の球状化はFig.1(c)(44時間磨砕)に示すように、磨砕時間が長くなる程顕著になる傾向がある。しかし、粒径の減少はもはや進行せず、1~5 μm の粒径を保っているのが特徴的である。また、

Fig. 1 Scanning electron micrographs of green petroleum coke powders.

a) Ground for 15 min b) Ground for 6 hr c) Ground for 44 hr

粒子表面にはいくつかのクラックが観察される。

Fig. 2 に、磨砕時間にもなう原料粉末のみかけ比重と揮発分量の変化を示す。いずれの値も磨砕 15 分で顕著な増加を示し、その後、磨砕時間と共に次第に増加していく傾向を示している。

Fig. 3 に、磨砕時間にもなう (002) X 線回折図形の変化を示す。磨砕時間が長くなるにつれてピークはブロードになり、ピーク位置の低角側への移行がみられる。これは磨砕によって原料コークスの構造が次第に破壊され、より無定形化していくことを示している。

Fig. 2 Changes of immersion density and volatile matter of the powder with grinding time.

Fig. 3 Diffraction profiles of the powders ground for various times.

2) 焼成体の性状

2)-1 1000℃焼成体の性状と昇温速度との関係

磨砕処理した原料粉末はいずれも 10% 前後の揮発分を含むために、昇温速度によっては昇温中に焼成体にクラックが発生したり、変形が生じることが予想された。そこで 22 時間磨砕した原料を用いて、昇温速度を 25~400℃/hr の範囲で変えた場合の 1000℃焼成体の形状を観察した。その結果を Fig. 4 に示す。これからわかるように、昇温速度の速い場合の方が焼成体に形状変化が生じなかった。すなわち、昇温速度が 300℃/hr あるいは 400℃/hr の場合には変形やクラックが発生しないが、100℃/hr の場合には数本のクラックが発生し、さらに 25℃/hr の場合には焼成体は崩壊状態を示している。この事実から、本実験の場合、変形のない焼成体を得るには、遅い昇温速度よりもむしろ 300℃~400℃/hr 程度の速い昇温速度が必要であることがわかる。

2)-2 1000℃焼成体の緻密化と原料磨砕時間との関係

300℃/hr の昇温速度により得られた 1000℃焼成体の

Fig. 4 Appearance of carbon solid made from the 22 hr-ground powder at 1000℃ with various heating rates.

a: 400℃/hr b: 300℃/hr
c: 100℃/hr d: 25℃/hr

Fig. 5 Changes of weight loss, porosity and shrinkage of carbon solids heat-treated at 1000℃ with grinding time.

線収縮率、重量減少率および気孔率と原料磨砕時間との関係をFig.5に示す。図からわかるように、重量減少率および線収縮率は原料磨砕時間と共に増大し、焼成体の気孔率は減少する。重量減少率の増大は、Fig.2に示したように原料の揮発分が磨砕時間と共に多くなることによるものである。線収縮率の増大と気孔率の減少は、原料磨砕時間が長い焼成体ほど、緻密化がより著しいことをしている。

2)-3 2700℃、2800℃焼成体の物性と原料磨砕時間との関係

1000℃焼成体をさらに2700℃あるいは2800℃に処理した焼成体の2,3の物性と原料磨砕時間との関係を述べる。

Fig.6に2700℃焼成体のかさ密度、および気孔率と原料磨砕時間との関係を示す。焼成体のかさ密度は、原料磨砕時間の長いものほど大きく、気孔率は小さい。特に44時間磨砕では1.92の高いかさ密度を示す。

Fig.7に2700℃焼成体の圧縮強度およびショア硬度と原料磨砕時間との関係を示す。いずれも原料磨砕時間

Fig. 6 Changes of bulk density and porosity of carbon solid heat-treated at 2700℃ with grinding time.

Fig. 7 Changes of shore hardness and compressive strength of carbon solid heat-treated at 2700℃ with grinding time.

の長い焼成体ほど大きい値を示している。特に44時間磨砕した原料により得られる焼成体は100に近い大きいショア硬度を示す。

Fig.8に2800℃焼成体の $d_{(002)}$ および a_0 と原料磨砕時間との関係を示す。原料磨砕時間の長い焼成体ほど $d_{(002)}$ は大きく、 a_0 は小さいことがわかる。これは長時間磨砕した原料ほど黒鉛化性は低下し、これから得られる焼成体は黒鉛化度が低いことを示している。

Fig.9に44時間磨砕した原料から得られた2700℃焼成体の走査型電子顕微鏡写真を示す。図からわかるように個々の粒子境界は判別しにくく、粒子同志は互いに焼結している。また気孔の大きさは10μm以下であり、緻密な組織を示している。

以上のことから、2700℃または2800℃に処理した焼成体は原料の磨砕時間が長いほど、高密度、高強度かつ高硬度であること、また黒鉛化度は低いことが判る。

Fig. 8 Change of X-ray parameter of carbon solid heat-treated at 2800℃ with grinding time.

Fig. 9 Polished surface of carbon solid heat-treated at 2700℃ made from the powder ground for 44 hr.

4. 考 察

本実験により、易黒鉛化性炭素である生石油コークスが長時間磨砕という強制手段によって、もはや易黒鉛化ルートをたどりえない原料に変質してしまったことが明らかになり、かつ、これを加圧成形し焼成した場合、容易に隣接する粒子と焼結し、全体として強固な焼成体となることがわかった。

本実験で使用した原料は、500℃前後で製造された生石油コークスである。筆者らは、仮焼コークス粉末を原料として同様な実験を試みたが、磨砕した仮焼コークス粉末は角ばった形状を示し、これを成形、焼成しても強固な焼成体は得られず、また黒鉛化にも磨砕による顕著な影響はみられなかった¹⁵⁾。このことは、原料の処理温度が高強度硬質炭素材を得るための重要な要素になっていることを示している。

本実験で明らかになった如く、原料として生コークスを用いた場合、磨砕時間が長くなると原料粒子は次第に球状化する。筆者らは、この球状化現象が主として剪断応力によって粒子が塑性変形をおこしたためであり、この塑性変形のくりかえしがコークス粒子の諸性状を変化させ、結果的に磨砕した生コークスの難黒鉛化性および焼成時の粒子間焼結を容易にさせた重要な因子になったと推定している。このことから推察すれば、高強度硬質炭素材を得るには、生コークスの如き、比較的歪みやすく、かつ、焼成時にふくれ上がりを生じない程度の揮発分を含有する原料が適当であるといえる。

磨砕した生コークス粒子が難黒鉛化性を示すこと、また粒子間の焼結が容易であることの理由については現在明らかでなく、詳細な検討が必要であるが、難黒鉛化性を示す原因の一つとして、塑性変形により球状化した生コークス粒子が、例えばサーマルブラックの如き内部構造に変化したこと、また、大気中の酸素を吸着し、粒子が酸素を含む分子集合体に変質したことなどが推察される。また、粒子間の焼結を容易にさせた原因の一つとして、塑性変形にともなう無定形構造部分の増加あるいは低分子化が、焼成時の粒子間の物質移動を容易にさせたことなどが挙げられる。

S. Mrozowski^{16,17)}は、酸素が粒子表面に吸着されたカーボン粉末はピッチバインダーなしで焼結することを見出している。本実験は、空気雰囲気における磨砕であるところから、空気中の酸素が粒子表面に化学吸着し、これが焼成時に粒子表面を活性化したことも粒子間の焼結をより容易にさせた一因として十分考えられる。

磨砕にともなうみかけ比重の増大は、磨砕初期における粒径の減少および塑性変形によって粒子中の閉鎖気孔

が押しつぶされたことによるものと考えられる。また、揮発分の増加は、塑性変形によって分子間結合が切断されて低分子が開放されたことによるものと考えられる。

さらに本実験で明らかになった事実は、燃焼する際、昇温速度が遅いと焼成体がクラックの発生、あるいは、崩壊状態を示すことである。この現象は従来の常識と反することであるが、これと類似の現象は山田ら¹²⁾のメソカーボン・マイクロビーズを原料とする炭素材の製造において観察されている。その原因については、焼成中の揮発分の脱離と粒子間焼結との速度あるいは時期の差が重要な因子になっていると推察されるが、その詳細については現在明らかでない。

本報告で示したように、十分磨砕した生コークス原料を用いると、成形と焼成するのみで高強度の炭素材が得られる事実は、本製造法が従来の炭素材料製造の場合に必要なピッチ混練、炭化および黒鉛化という複雑な工程を簡素化できる長所をもっていることを示している。また従来法により高密度製品を得るためには、ピッチ含浸と焼成を数回反復させることが必要とされているのに対して、本実験においては高密度炭素製品(かさ密度約1.9 g/cm³, 原料磨砕 44時間)が一回の焼成工程で得られる。この事実は、本方法が高密度炭素製品の新しい製造法の一つとして発展しうることを示しているといえる。

5. ま と め

約500℃で製造された石油コークスを磨砕し、粘結材を用いることなくこれを成形したのち、焼成することにより炭素材の製造を試みた。その結果、原料コークスを磨砕することによって、得られる炭素材の緻密化は著しく促進され、本実験の場合、約20時間以上の磨砕原料から高密度、高強度かつ高硬度の炭素材が得られることがわかった。すなわち、

1. 磨砕によって生コークスのみかけ比重と揮発分量は増大した。また(002)X線回折図形はよりブロードとなり、かつ低角側へ移行した。
2. 磨砕した生コークスを成形、焼成することにより、粘結材を用いることなく炭素材を製造できることがわかった。
3. 2700℃または2800℃に処理した場合、原料の磨砕時間が長い炭素材ほど、かさ密度、強度および硬度は高い値を示した。また、炭素材の黒鉛化度は原料の磨砕時間が長いほど低下した。
4. とくに、約20時間以上磨砕した原料を使用した場合、高密度(かさ密度、約1.9)、高強度(圧縮強度1500 kg/cm²)、高硬度(ショアー硬度約100)の低黒鉛化度($d_{(002)}=3.40 \text{ \AA}$)の炭素材が得られた。

終わりに本研究について種々御討論いただいた九州工業技術試験所、山田泰弘主任研究官に謝意を表します。

文 献

- 1) W. C. Chard and D. E. Niesz, Abstract for the 11th Carbon Conf. 1973.
- 2) 稲垣, 中, 粉体および粉体冶金, **1975**, 22, 87.
- 3) 稲垣, 三輪, 炭素, **1976**, [No.85], 69.
- 4) 小林, 松下, 小川, 本田, 炭素, **1975**, [No. 82], 118.
- 5) 松下, 萩尾, 小林, 本田, 炭素, **1976**, [No. 86], 112.
- 6) 萩尾, 松下, 小林, 本田, 炭素, **1976**, [No. 89], 60.
- 7) 大谷, 久保田, 大谷, 小板橋, 炭素, **1968**, [No. 52], 13.

- 8) 大谷, 大谷, 深堀, 工化誌, **72**, [1], 317, (1969)
- 9) 大谷, 大谷, 中川, 深堀, 工化誌, **72**, [1], 323, (1969)
- 10) 大谷, 大谷, 長島, 工化誌, **73**, [10], 2095, (1970)
- 11) 大谷, 大谷, 岡田, 日化誌, [No.12], 2318, (1974)
- 12) 山田, 柴田, 本田, 大井, 炭素, **1976**, [No. 88], 2.
- 13) 向原, 鈴木, 窯業協会誌, **84**, [11], 525, (1976)
- 14) 久保, メカノケミストリー概論, 東京化学同人, **1971**.
- 15) 小川, 小林, 未発表
- 16) S. Mrozowski, US Patent, 2682686, 1954
- 17) S. Mrozowski, Proc. 3rd Conf. on Carbon, P 495, Pergamon Press (1957)

記 事

第 12 回 ブラシ懇談会

昭和 52 年 2 月 10 日(木) 13.00~16.00 に第 12 回の「電気機械用ブラシに関する懇談会」が神田学生会館において開催された。30 名が参加し、下記の提出資料を中心として活発に意見の交換が行われた。

- Na 12-1 直流機の整流とブラシ接触特性
(東芝) 森田 登
- Na 12-2 シリコンガスのブラシ摩耗に与える影響
(富士) 久野高司ほか
- Na 12-3 整流火花による負ブラシの損傷について
(日本工大) 武政隆一ほか
- Na 12-4 脈動電圧印加時の整流火花波形について
(日本工大) 武政隆一ほか

第 13 回 ブラシ懇談会

昭和 52 年 6 月 17 日(金) 13.00~16.00 に第 13 回の「電気機械用ブラシに関する懇談会」が神田学生会館において開催された。31 名が参加し、下記の提出資料を中心として活発に意見の交換が行われた。

- Na 13-1 脈動電源駆動直流機の無火花帯の解析
(東芝) 森田 登

- Na 13-2 過渡時における直流直巻電動機の整流火花
(法政大) 山村竜男ほか
- Na 13-3 CM系金属黒鉛質ブラシの調査(1)
(富士カーボン製造) 熊谷正博ほか
- Na 13-4 各社カタログ表示項目
(富士カーボン工業) 長野美雄
- Na 13-5 ブラシの摩耗に対する振動の影響について
(日立化成) 宇津 威ほか
- Na 13-6 ブラシの厚さと摺動特性との関係について
(日本工大) 武政隆一ほか

第 14 回 ブラシ懇談会

昭和 52 年 10 月 14 日(金) 13.00~15.30 に第 14 回の「電気機械用ブラシに関する懇談会」が神田学生会館において開催された。25 名が参加し、下記の提出資料を中心として活発に意見の交換が行われた。

- Na 14-1 高温領域における無火花帯の変動
(日本工大) 武政隆一ほか
- Na 14-2 ブラシ材料の耐アーク性について
(日本工大) 武政隆一ほか