ピッチカーボンの諸性質におよぼす 原料変質ピッチ中の可溶成分の影響

大谷 朝男・田中 高義・大谷 杉郎*

(昭和 55 年 5 月 31 日受理)

Effects of Soluble Components in Variant Pitch Material on Properties of Pitch Carbon

Asao Ōya, Takayoshi Tanaka and Sugio Ōtani

Faculty of Technology, Gunma University
Kiryu, Gunma 376, Japan.

Pitch Carbon is a binderless-carbon product which is prepared from variant pitch material (VPM). The present work was undertaken to elucidate how a small amount of soluble components in VPM influences on the properties of resulting Pitch Carbon. VPM was prepared by heating coal tar pitch up to 550°C bubbling nitrogen gas through it. It contained 0.5% of benzen soluble component, 1.8% of quinoline soluble component and 0.5% of volatile component through heating under reduced pressure of 3 mmHg at 350°C for 1 hour. After pulverizing to -100 mesh, the VPM was further treated to cover the VPM particles with soluble components and to change the soluble component content in it. Eight kinds of VPMs thus prepared were moulded into pellet (20 mm ϕ and several mm in thickness) under 1000 kg/cm² and then heated at 1000° and 2800°C.

The soluble components covering VPM particles caused Pitch Carbon to decrease density and hardness. This decrease was more marked in Pitch Carbon from the VPM particles covered with thicker soluble component layer. It became apparent from the microscopic observations that through the heat-treatment process, the soluble components covering VPM particles decompose to result in formation of porous carbon between VPM particles and/or to form gaps along VPM particle surface. These phenomena causes Pitch Carbon to make less dense and less hard. The VPM free from soluble component gave Pitch Carbon having almost same properties as that from the VPM with no specific treatment. The causes of these phenomena are discussed.

1. 緒 言

以前に、著者らは、“ピッチカーボン”と称するバインダーレスカーボンの製法、諸性質などについて一連の研究結果を報告した^{1~9)}。その製法は、まずピッチ類を乾留して、それ自体、焼結性を有する生コークス状物質(著者らはこれを変質ピッチとよんでいる)をつくり、それを粉碎、成形後、焼成するものである。この製法はその後大きく改良、発展し、いろいろな名称のバインダーレスカーボンとなって出現している^{10~13)}。そして現在で

も、これに関する研究はつづけられている¹⁴⁾。

このような方法でつくられる炭素成形品は製造条件を制御することにより、その諸性質を広範に変えることが可能であるが、最大の特徴は、“均質で高密度、高強度”の炭素成形品をつくりうることにある。そのためには、粉碎、成形後の粒子が、焼成時に十分に焼結することが必要であり、ピッチカーボンの例でいえば、こうした成形品は軟化の徴候を示すような変質ピッチから得られている。ところで、変質ピッチのような生コークス状物質中には少量ではあるが、ベンゼンやキノリンに溶けるような成分(ここでは可溶成分とよぶことにする)も含まれている。したがって、焼成時に可溶成分が原料粒子間で

* 群馬大学工学部合成化学科：〒376 群馬県桐生市天神町

炭化し、バインダー(結合材)として作用するために、えられる炭素成形品が高密度、高強度になることも考えられる。事実このような炭素成形品にたいして、 β -レジン(ベンゼン不溶-キノリン可溶成分)が成形品の緻密化をもたらしたとの報告もある¹²⁾。こうした問題を解明しておくことがバインダーレスカーボンの特性向上に寄与することは明らかであるが、これまでのところ可溶成分のはたらきに焦点をしばり、詳細な検討を加えた研究はみられないようである。

上述の観点から、本研究ではピッチカーボンの諸性質におよぼす変質ピッチ中の可溶成分(ベンゼン可溶、又はキノリン可溶成分)の影響について検討した。

2. 実 験

2.1 変質ピッチの作成

変質ピッチのつくり方には窒素ガス吹き込み乾留法のほかにも、塩素吹き込み、空気吹き込み乾留法など幾つかの方法がある。しかし窒素吹き込み法以外の方法ではいろいろな官能基が変質ピッチ中に導入されるため、可溶成分の影響が官能基の影響によって遮蔽される可能性がある。そこで本実験では窒素吹き込み乾留法を採用することにした。まず大型試験管中に川鉄製コールドタル中ピッチ(C:91.54%, H:4.64%, その他:3.82%, 軟化点:75°C)100gをとり、窒素ガスを吹き込みながら、550°Cまで加熱した。炭化収率は各バッチによって若干異なり、45~50%であった。えられた変質ピッチを100メッシュ以細に粉碎し、1部はそのまま(この変質ピッチおよびこの変質ピッチからつくられるピッチカーボンを試料記号Nで表示する。以後の()内の記号も同様である)、他はさらにつぎのような後処理をほどこしたのち、ピッチカーボン原料として使用した。

2.2 変質ピッチの後処理

(i) ベンゼン処理: 2.1で作成した変質ピッチ-Nの粉末1g当り、5ccの温ベンゼン(50~60°C)を加え、充分攪拌した。ベンゼンを沸騰させたのち、ガラスフィルターを用いて濾過し、変質ピッチを温ベンゼンで数回洗浄した(試料記号NBI)。ベンゼン可溶成分は0.5%であった。可溶成分を含むベンゼン濾液に、ベンゼン抽出に用いたのと同量の変質ピッチ-N粉末を加え、充分に攪拌、ついでベンゼンを揮発除去した(試料記号NBS)。したがってNBIはベンゼン可溶成分除去、NBSはベンゼン可溶成分を逆に添加した試料ということになる。またベンゼン可溶成分を変質ピッチ粒子表面に付着させるために、変質ピッチ-N粉末1g当り5ccの温ベンゼンを加え、攪拌、沸騰させたのち、ベンゼンを揮発除去した試料(試料記号NB)も作成した。勿論、処理方法から

明らかなように、NBSもNBと同様に、可溶成分は粒子表面に付着することになる。

(ii) キノリン処理: 変質ピッチ-N粉末1g当り、20ccのキノリンを加え、75°Cで1時間保持した。濾過後、変質ピッチを温キノリンで数回洗浄した(試料記号NQI)。キノリン可溶成分は1.8%であった。(i)と同じように可溶成分を含むキノリンを変質ピッチ-N粉末に添加したのち、キノリンだけを揮発、除去した(試料記号NQS)。またキノリンで変質ピッチ-N中の可溶成分を抽出したのち、濾過することなくキノリンだけを揮発除去した(試料記号NQ)。NQやNQSではキノリン可溶成分が変質ピッチ粒子表面に付着する。

(iii) 減圧下処理: 変質ピッチ-N粉末を350°C, 3mmHgの減圧下で1時間処理し、低留分を除去した(試料記号NV)。重量減少率は0.5%であった。

2.3 ピッチカーボンの作成と諸性質の測定

2.1および2.2でえた8種の変質ピッチそれぞれについて、約1.5gを1000kg/cm²の圧力下で20mm ϕ ×数mmのペレットに成形した。ペレットを窒素中で1000°C(昇温速度:2.5°C/分)まで加熱、1時間保持した。1000°C処理試料の半数をさらに2800°Cで10分間焼成した。

ピッチカーボンの比重、気孔率は水浸漬法で、硬度はショアー硬度計を用いて測定した²⁾。図中には4~5個の試料の平均値とバラツキの大きさを示した。またピッチカーボンをエポキシ樹脂に埋め込んだのち、試料中央部まで研磨し、研磨面について顕微鏡観察も行なった。

3. 結 果

学振法により求めたピッチカーボン-NのX線パラメーターは、1000°C処理試料で層間間隔(d_{002}):3.43Å, 層の積み重なり(厚さ(L_c)):19Å, 2800°C処理試料では d_{002} :3.381Å, L_c :370Åであり、比較的黒鉛化性のよいピッチカーボンといえる。熱処理によるペレットの径収縮率は各試料間でほとんど差がなく、1000°C処理で9.6%, 2800°C処理で11.6%であった。

Fig.1~6にピッチカーボンの諸性質を示した。これらの図の横軸には可溶成分含有量のもっとも少ないNQIから、可溶成分を表面に付着させた試料、ついで可溶成分含有量の増加する順にNQSまで順次並べた。Fig.1に示した重量減少率をみると、1000°C, 2800°Cのいずれの処理試料においてもNVあるいはNの値がもっとも小さく、それよりも可溶成分の少ない試料ではわずかに大きい。また可溶成分添加、あるいは表面付着処理試料でははっきりと減少量の増大がみられる。溶媒処理をほどこした変質ピッチから溶媒、特にキノリンを完全に除くことはむづかしい。本実験においても長時間の乾燥に

Fig. 1. Weight loss of Pitch Carbons.
○: 1000°C, ●: 2800°C

もかわらず、わずかではあるが減量のつくことよりみて溶媒が残存していることがわかる。溶媒の残存を考慮すれば、Fig.1の各試料間における重量減少の差はあまり矛盾なく説明できる。

Fig.2に示した嵩比重の値は試料NQI~NB間ではほとんど差異はみられず、NQ~NQS間において可溶成分含有量の増加とともに小さくなっている。また1000℃から2800℃へと処理温度が上昇するにつれて、嵩比重は大きくなるが、各試料間の関係には変化はない。見掛け比重 (Fig.3)は嵩比重の場合に比べて各試料間の差は非常に小さくなっている。しかし、1000℃、2800℃処理試料間の見掛け比重値の差は嵩比重の場合に比べて大きい。

Fig.4の見掛け気孔率の値は、嵩比重の場合と同様にNQI~NB間ではほぼ変化なく、NB~NQS間で可溶

Fig. 2. Bulk density of Pitch Carbons.
○: 1000°C, ●: 2800°C

Fig. 3. Apparent density of Pitch Carbons.
○: 1000°C, ●: 2800°C

Fig. 4. Apparent porosity of Pitch Carbons.
○: 1000°C, ●: 2800°C

成分含有量の増加とともに大きくなっている。一般的には、比重の大きな試料ほど気孔率は小さくなるのが普通であるが、本実験で作成した1000℃と2800℃処理試料を比較すると逆の関係になっている。1000℃から2800℃への処理温度上昇による嵩比重の増大よりも、見掛け比重の増大の方が大きいことよりみて、処理温度の上昇によってピッチカーボン中の開孔の割合が増したためとみてよいだろう。

各試料におけるショアー硬度 (Fig.5)の変化は比重や気孔率の変化とよく対応している。NQI~NB間での変化はほとんどなく、NB~NQS間ではこの順序に低下している。2800℃処理したNQS試料では測定中に試料が破壊し、測定値をうることはできなかった。

最後に顕微鏡観察の結果を示す。各試料ともそのマクロな組織は場所によりかなり差があり、Fig.6の写真中の所々にみられる大きな気孔 (矢印)の有無で焼結性を論

Fig. 5. Shore hardness of Pitch Carbons.
○: 1000°C, ●: 2800°C

ずることはできない。むしろ変質ピッチ粒子の充填の状態をみるべきであろう。それによればNやNQIのように高比重の大きな、ショア硬度の大きいピッチカーボンほど変質ピッチ粒子が密に充填していることがわかる。

1000°C処理NQIおよびNQSピッチカーボン中の粒子間の状態を走査型電子顕微鏡により観察したのがFig.7である。ピッチカーボンNQIでは粒界にそって空隙が

NQI

NQS

Fig. 7. Scanning electron microphotographs of Pitch Carbons-NQI, -NQS heated at 1000°C. (■: 10 μm)

みられ、また粒子表面あるいは粒子内部にある亀裂にそって薄く多孔質炭素層が生成している。この炭素質は粒子を構成している炭素質とは明らかに異なったものであり、変質ピッチ中の比較的揮発しやすい成分が焼成時に分解して生じたものとおもわれる。これにたいし、NQSではNQIよりも亀裂は明瞭でないが粒子間隔は大きく、その間に可溶成分層や揮発成分からの分解生成炭素が存在している。

4. 考 察

後処理をほどこさない変質ピッチ(N)からのピッチカーボンは1000°C処理で嵩比重 1.37, 2800°Cで 1.51 g/cm³を示した。またその際の径収縮率はそれぞれ 9.6, 11.6%であった。したがってこの変質ピッチはそれ自体かなり焼結することがわかる。また上述したようにベンゼンあるいはキノリン可溶成分を抽出した変質ピッチ(NBI, NQI)や減圧下で低留分

NQI

N

NBS

NQS

Fig. 6. Optical microphotographs of Pitch Carbons-NQI, -N, -NBS, -NQS heated at 1000°C. (■: 100 μm)

を除去した変質ピッチ(NV)からのピッチカーボンはピッチカーボン-Nとはほぼ同等の性質を示した。すなわち、可溶成分の抽出をおこなっても、変質ピッチの焼結の程度には影響しないことを示している。一方、逆に可溶成分を添加したり(NBS, NQS)、粒子表面に可溶成分を付着させるなどの後処理をほどこした変質ピッチ(NQ, NB)からのピッチカーボンは上述の試料に比べて、比重、硬度ともに低下している。この結果はピッチカーボンの諸性質が変質ピッチ中の可溶成分の存在量よりも、むしろその存在の状態に強く依存していることを示唆している。

変質ピッチ粒子表面に付着した可溶成分がこのような影響をおよぼす原因の一つとして、表面付着可溶成分によって加圧成形時における変質ピッチ粒子間のすべりが妨害され、成形品の充填密度の低下することが考えられる。一般に充填密度が低下すればその後の成形段階における焼結性は低下する。そこで加圧成形後のペレットの高比重を測定してみた。しかし、いずれのペレットも $1.16 \sim 1.19 \text{ g/cm}^3$ の範囲内の値を示し、変質ピッチの後処理方法との間に明確な関係はみられなかった。したがって、すべりの低下が原因しているとは考えられない。

可溶成分を変質ピッチ粒子表面に付着させても、加圧成形品の充填密度は変化しない。しかし、このような変質ピッチからの加圧成形品では変質ピッチ粒子間は可溶成分層(膜)によって隔てられることになる。可溶成分は熱処理の比較的初期段階で分解して炭素質を残すが、その量はバインダーピッチの炭化収率 50%¹⁵⁾からみてもかなり少なく、多孔質な状態となるであろう。したがって、Fig. 7 でみたように粒子間に空隙が生じて、その表面に薄く分解残留炭素が付着したり、あるいは粒子間を埋める場合でも多孔質な状態である。本実験で作成したピッチカーボンでは、可溶成分からの多孔質残留炭素の強度が変質ピッチ粒子自体の焼結性に基づく粒子間強度よりも弱く、かつまた粒間に空隙が生ずるために、可溶成分はピッチカーボンの硬度(一般的には強度とみてもよい)、比重を低下させることになる。この傾向は粒子表面に付着した可溶成分層が厚くなるほど顕著になるだろう。これとは逆に、粒子自体の焼結性が著しく低い変質ピッチ(このような変質ピッチは乾留温度を高くすれば得られる)を原料としたピッチカーボンでは、可溶成分は硬度などの増加をもたらすはずである。しかし、このような成形品は、その強度の低さよりみて実用上の意味はないだろう。

上述のように本実験では粒子表面に付着した可溶成分はピッチカーボンをより低比重、低硬度にした。一方、向原らは粒子表面に β -レジン(ベンゼン不溶-キノリン可溶成分)を付着させると、えられる炭素成形品は緻密に

なり、高強度を示すようになることを報告している¹²⁾。変質ピッチ粒子表面に付着した可溶成分がこのような効果をもたらすためには、つぎのような条件が必要であろう。一つはフィラー(骨材)とバインダー(結合材)とからつくられるこれまでの炭素材のように、フィラー自体の焼結性がほとんどない場合である。ここではバインダーの炭化収率が高く、その上フィラーがバインダーからの残留炭素と強固に結合しなければ、炭素材は高比重、高強度にはならない。しかし、本実験で問題にしたような可溶成分では、その炭化収率よりみて、このような状態を考えることはむづかしい。他の一つは、焼成時に変質ピッチ粒子表面が表面付着可溶成分と相互に作用して(可溶成分が溶媒として作用し、変質ピッチを軟化しやすくする)、粒子間の合体が助長される場合である。この現象は、乾留温度が低く、軟化の徴候を示すような変質ピッチにおいてより著しくなるだろう。向原らの試作した試料の組織が、どのような状態を呈しているのか明らかでないが、原料作成のための乾留温度は $440 \sim 500^\circ\text{C}$ と、本実験の 550°C よりもかなり低い。彼らの原料の方が可溶成分と相互作用をもちやすいとみてよいだろう。前述したように本実験で使用した変質ピッチNおよび可溶成分を除去した変質ピッチもかなりの焼結性を有する。このことはある程度、粒子間で合体が生ずることを意味している。しかし、粒子表面を覆った可溶成分と相互作用することにより、より焼結性を増し、高比重化、高硬度化をもたらすことはないらしい。むしろ、表面付着可溶成分の残炭率の低さにより、多孔質炭素層が粒子間に残りやすくなり、逆の効果をおよぼすとみられる。このように、原料変質ピッチ粒子と可溶成分層との相互作用の程度により、可溶成分の効果は全く逆となって現われることが考えられ、本実験と向原らの実験結果との差もこのことに起因しているとみるのが妥当のようである。

粒子表面に付着した可溶成分の影響の大きさに比べて、粒子全体に分散している状態の可溶成分(特別な後処理をほどこさない場合)の効果は明確でなかった。少なくとも緒言で述べたようにバインダーとして作用し、ピッチカーボンの高比重化、高硬度化に寄与している可能性は認められなかった。このことからみれば、ピッチカーボンの製造工程に可溶成分除去の操作を入れる利点はないようにおもわれる。しかし、可溶成分を除去した原料を用いると、大型の成形品をつくりやすいとの報告もあり¹²⁾、実用上からみれば、可溶成分除去の利点があるのかもしれない。

文 献

- 1) 大谷(杉), 久保田, 大谷(朝), 小板橋, 炭素 1968

- [No.52] 13.
- 2) 大谷(杉), 大谷(朝), 深堀, 工化, **72**, 317(1969)
 - 3) 大谷(杉), 大谷(朝), 中川, 深堀, 工化, **72**, 323 (1969).
 - 4) 大谷(杉), 大谷(朝), 工化, **73**, 493(1970).
 - 5) 大谷(杉), 大谷(朝), 長嶋, 工化, **73**, 2095 (1970).
 - 6) S. Ōtani, A. Ōya, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 3181 (1971).
 - 7) 大谷(杉), 大谷(朝), 北爪, 日化, **1972**, (4)727.
 - 8) S. Ōtani, A. Ōya, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 314 (1973).
 - 9) 大谷(杉), 大谷(朝), 岡田, 日化, **1974** (12) 2318.
 - 10) 中山, 大川, 岩沢, 山崎, 炭素材料学会第2回年会要旨集F-5.6, p.114, 昭和50年11月(大阪府池田).
 - 11) 青木, 尾形, 渡辺, 中川, 炭素材料学会第5回年会要旨集F-7, p.360, 昭和53年12月(東京).
 - 12) 向原, 鈴木, 炭素, **1978** [No.95]141.
 - 13) 山田, 柴田, 本田, 大井, 炭素, **1977** [No.88]2.
 - 14) 槌谷, 中川, 炭素材料学会第6回年会要旨集, E-4, p.66, 昭和54年11月(豊橋).
 - 15) 岡田, 山口, "新しい工業材料の科学—炭素と黒鉛製品—" (武井, 河嶋編), 金原出版, 昭和42年, p.39.

学振第117委員会第160回会議

学振第117委員会第160回会議が昭和55年7月18, 19日の両日東京神田学士会館において開催された。A, B, Cの各分科会に下記の資料が提出され, 活発な討論が交わされた。

- 117-160-A-1 繊維状多孔質基材への低温気相熱分解炭素の生成 (群馬大工) 大谷杉郎ほか
- 117-160-A-2 加熱ステージを用いたメソフェーズ生成・成長過程の連続観察 (九大生研) 持田 勲ほか
- 117-160-A-3 黒鉛のインターカレート(層間化合物)と陽極効果 (京大工) 渡辺信淳
- 117-160-B-1 摩砕コークスを原料とする炭素材の熱処理温度と物性 (九工試) 小川一太郎ほか
- 117-160-B-2 Kevlar 49から作製した炭素繊維の超分子構造 (金材研) 富塚 功ほか
- 117-160-B-3 黒鉛の照射クリープについて (原研) 奥 達雄

- 117-160-C-1 高配向黒鉛の Shubnikov-de Haas 振動と Landau 準位(I) (武蔵工大) 鎗木 裕ほか
- 117-160-C-2 炭素蒸着膜の電子物性 (日大理工) 棚山茂夫ほか
- 117-160-C-3 グラファイトの結晶化合物の反磁性 (日大理工) 大倉弘行ほか
- 117-160-C-4 高結晶黒鉛繊維—AsF₆層間化合物の電気伝導性 (信大) 遠藤守信ほか
- 117-160-C-5 ピッチの等温体積変化 (豊橋技科大) 逆井基次ほか
- 117-160-C-6 炭素材料の高温圧縮寸法安定性, 熱伝導度及び水蒸気による反応速度について(高温ガス実験炉炉床部材料の試験研究) (原研) 松尾秀人ほか