磨砕生コークスを原料とする炭素材 の熱処理温度にともなう性状変化

小川一太郎*・吉田久良*・小林和夫*

(昭和57年7月9日受理)

Characteristics Changes of Carbon Solids made from Ground Raw-Coke Powder with Heat-treatment Temperature

Ichitaro Ogawa, Hisayoshi Yoshida and Kazuo Kobayashi

Government Industrial Research Institute of Kyushu
Shuku-machi, Tosu-shi, Saga-ken 841 Japan

Characteristics of the carbon solids made from ground raw-coke powder were investigated with increasing heat-treatment temperature. By electron microscopic observation it was known that microtexture of the ground raw-coke powder compact was consisted of spherical particles with $1\sim5\mu\text{m}$ size, which were formed by agglomeration of small ground coke grains, and of some soluble component phases at the boundaries among particles. With increasing temperature the soluble component phases changed to porous texture and small pores less than $1\mu\text{m}$ size appeared at the temperatures from 600°C to 1800°C . Coalescence of the particles occurred at $1500\sim1800^\circ\text{C}$ and boundaries among particles were not so clear any more as were observed below 1500°C . Behaviors of the appearances of the porous texture and the coalescence of particles were considered to give some influences to the changes of strength and hardness of the carbon solids with heat-treatment temperature.

The carbon solid heat-treated at 1300°C had the maximum bending strength of 700 kg/cm^2 and shore hardness of 120. Slight decrease of shore hardness, however, was observed at about 800°C which seemed to be predominantly due to the pore formation. Above 1300°C the strength and the hardness decreased with increasing temperature, and the carbon solid heat-treated at 2800°C showed bulk density of 1.95 g/cm^3 , bending strength of 500 kg/cm^2 , shore hardness of 90, $d(002)$ spacing of $3.38\text{ \AA}$ and $L_c(002)$ of about $200\text{ \AA}$.

1. 緒 言

従来、焼結性の良い炭素粉末を得るため、種々の工夫が試みられてきた。そして、バインダーを用いない、炭素粉末単味による緻密な焼結が可能となり、その結果、高品質の炭素材がいくつか開発されている^{1~4)}。しかし、これらの炭素粉末の焼結を促進する要因、あるいは焼結のメカニズムについては不明な点が多い。

筆者ら⁵⁾は、生コークスを長時間磨砕処理するとバインダーを用いずに成形、焼成するのみで、高密度の硬質炭素材が製造できることを見出した。また、磨砕生コークスおよびその焼結体の性状と原料生コークスの製造温

度との関係⁶⁾、さらに磨砕機器が異なる場合の焼結体の性状⁷⁾についても検討し、磨砕が生コークスの緻密化を促進する要因のいくつかを報告した。

本報告は、磨砕生コークス粉末を焼結させて得られた硬質炭素材の微細組織を明らかにし、また、微細組織と焼結温度にともなう2, 3の性状変化との関係について述べたものである。

2. 実験方法

2.1 試料作成

用いた原料コークスは、ディレドコーカー法により約 460°C で製造された生石油コークスである。これを炭化タングステン製乳鉢および乳棒を用いて、擂潰機により 5 g ずつ磨砕した。磨砕時間は44時間とした。

*工業技術院九州工業技術試験所：〒841 佐賀県鳥栖市宿町

磨砕した生コークス粉末は内径 20 mm ϕ または 30 $\times$ 30 mm の金型を用いて、2000 kg/cm² の成形圧で 5 g ずつ成形した。

成形した試料は仮焼コークス粉末中に埋め込み、アルゴンガス気流中で 400 $\sim$ 2800 $^{\circ}$ C の各所定温度で 1 時間焼成した。焼成温度が 1300 $^{\circ}$ C 以上の場合には、試料を一旦 1000 $^{\circ}$ C で 1 時間予備焼成した。昇温速度は、1000 $^{\circ}$ C までは 300 $^{\circ}$ C/hr、1300 $\sim$ 2800 $^{\circ}$ C では 400 $^{\circ}$ C/hr とした。

2.2 組織観察

焼成体の研磨面について、フィルムーレブリカ形式アセチルセルロース法⁸⁾によりレブリカ膜を作成し、透過型電子顕微鏡により観察した。シャドーイングにはクロムを用い、シャドーアングルは 45 $^{\circ}$ 前後とした。

2.3 物性測定

焼成による重量減少と体積収縮、およびかさ密度の変化をマイクロメーターと直立天秤により測定した。試料の乾燥は減圧中 100 $^{\circ}$ C で 1 時間行った。また、比較のために長時間磨砕しない生コークス粉末(1 時間磨砕)成形体について、焼成にともなう重量減少を測定した。

ショアー硬度は、ハンマー重量 36 g、落下高さ 19 mm のダイヤルゲージ指示形式の試験機を用いて測定した。

曲げ強度は、厚み 5 $\sim$ 6 mm、幅約 8 mm の試験片について、支点間距離 20 mm の三点曲げ法により求めた。用いた試験機はインストロン型試験機で、ヘッドスピードは 0.5 mm/min とした。

気孔分布は、水銀圧入法により気孔容積累積曲線を求め、これを気孔径で微分することにより求めた。測定試料は、あらかじめ破砕して 100 $\sim$ 2000 μ m に粒度調整し、減圧中 100 $^{\circ}$ C で 1 時間乾燥したのち測定に供した。

気孔率は水浸漬法により求めた。試験片の寸法は 16 $\sim$ 20 mm ϕ $\times$ 約 13 mm で、水中での煮沸時間は 3 時間とした。

粉末 X 線回折法により、面間隔 $d(002)$ および、みかけの結晶子の大きさ $L_c(002)$ を求めた。測定条件は学振法に準じた。

3. 実験結果

3.1 組織観察

Fig. 1 に、400 $^{\circ}$ C および 600 $^{\circ}$ C 焼成体の、Fig. 2 に 1000 $\sim$ 2800 $^{\circ}$ C 焼成体の研磨面レブリカ像の透過型電子顕微鏡写真を示す。

焼成温度が約 1500 $^{\circ}$ C までの焼成体では、磨砕によって形成された直径 1 $\sim$ 数 μ m の球状粒子により構成されているのが明瞭に観察された。

Fig. 1 Electron micrographs of chromium shadowed replica of the carbon solids heat-treated at 400 $^{\circ}$ C and 600 $^{\circ}$ C.

未焼成および図に示すように 400 $^{\circ}$ C 焼成体では、球状粒子の境界部分が溝状凹部(黒色を呈する部分)として観察された。この部分はレブリカ膜作成のとき酢酸メチルにより溶解脱落したものである。このことから粒子境界の組織が粒子内組織成分とは異なったより低分子量の物質からなっていることが判った。また、粒子内部にも縞状、曲線状および点状凹部による模様がみられ、この球状粒子は、原料コークス粒子の角が単にとれて丸くなったものではなく、1 μ m 前後の微細な生コークス粒が雪ダルマ状に集塊した二次粒子であることを示している。磨砕コークスをキノリン処理すると、一次粒子の間をうめている低分子物質が除去され、分散されることから、この球状粒子が二次粒子であることがわかる⁹⁾。

600 $^{\circ}$ C 焼成体では、粒子境界部分が粒子内組織と比較して粗い表面をしており、この部分がやや多孔質な組織になっていることが判明した。

1000 $^{\circ}$ C 焼成体に示されるように、焼成温度が高くなると粒子内においても気孔が形成されるのが観察された。また、粒子境界部分では、焼成温度が高くなるにつれて多孔質化が進行し、かつ気孔が合体して大きな気孔が形成された様子が観察された。

1500 $^{\circ}$ C 前後から粒子同士の合体が顕著となり、1800 $^{\circ}$ C 焼成体では粒子境界が明瞭に識別できなかった。また、1800 $^{\circ}$ C 焼成体では Fig. 3 に示すような直径約 600 $\text{\AA}$ の細孔が部分的に多数形成されているのが観察された。この細孔は詳細に観察すると管状をしており、Fig. 2 の 1800 $^{\circ}$ C 組織写真から判るように、粒子が合体した境界領域に多く発生する傾向がみられた。

2000 $^{\circ}$ C 以上の焼成体では、焼成温度が高くなるとともに、それ以下の温度で形成された細孔や空隙が粒子内および粒子境界で顕著化し、たまねぎ状あるいは同心円状

Fig. 2 Electron micrographs of chromium shadowed replica of the carbon solids heat-treated at various temperatures from 1000°C to 2800°C.

Fig. 3 Electron micrographs of chromium shadowed replica of pipe-like-pores appeared at 1800°C.

に発達していくのが観察された。

3.2 かさ密度, 体積収縮率および重量減少率

Fig. 4 に, 焼成に伴うかさ密度および体積収縮率の変化を, Fig. 5 に, 重量減少率の変化を示す。

かさ密度は約 600°C から急激に増大し始め, 1200~1300°C 付近まで特に増大の傾向が著しかった。そして約 1300°C 以上では次第にゆるやかな増大となり, 2800°C で約 1.95 g/cm³ の値となった。体積収縮率は約 500°C より始まり, 焼成温度とともにかさ密度と同様な傾向をたどって増大し, 2800°C で約 45% の収縮率となった。

重量減少は約 1000°C まで顕著であった。1000°C 以上ではやや小さくなり, 1800°C 以上ではほとんど重量減少はみられなかった。長時間磨砕しない生コークス(1時間磨砕)の場合は, 点線で示すカーブのようになった。長時間磨砕によって重量減少率が約 2% (1000°C) 増大しているのが判る。

3.3 気孔分布および気孔率

Fig. 6 に, 焼成にともなう気孔分布の変化を示す。水銀圧入法による気孔分布は, 半径 75 Å 以上の気孔のみを測定し, 気孔をすべて円筒形と仮定してその半径を算出するため, また, インクボトル型気孔の存在に

Fig. 4 Changes of volume shrinkage and bulk density of the carbon solids with heat-treatment temperature.

Fig. 5 Change of weight loss of the carbon solids with heat-treatment temperature.

○: using the 44hr-ground powder.
●: using the 1hr-ground powder.

よる誤差なども生じるため、電子顕微鏡による観察像とは必ずしも一致しない。したがって、Fig.6は気孔分布の傾向を示しているにすぎないが、それによると、焼成前の成形体では気孔半径 $700 \text{ \AA}$ 付近にピークがみられ、 600°C 焼成体ではピークはブロードになり、かつ気孔半径の大きい方へシフトしてピーク位置は約 $800 \text{ \AA}$ となった。 1500°C 焼成ではピークは再びシャープになり、ピーク位置は約 $700 \text{ \AA}$ と逆にやや小さい方へシフトした。 2800°C ではさらに小さい方へシフトし、ピーク位置は約 $600 \text{ \AA}$ となった。

気孔率は焼成前の成形体で約 4.5% で、 500°C の焼成ではほとんど変化しなかった。しかし 600°C 以上の焼成により急激に増大し、 800°C で約 15% となりピーク値を示した。焼成温度がさらに高くなり 1000°C になると急減して約 6% となった。 1000°C 以上ではほとんど変化はみられなかった。 800°C 前後での気孔率の顕著な増大に対応する組織変化は観察されなかった。このことから 800°C 前後の焼成体では組織観察にかからない程度の微小な気孔が存在するものと推定された。

Fig. 6 Pore size distributions of carbon solids heat-treated at various temperatures.

3.7 曲げ強度およびショアー硬度

Fig.7に、焼成にともなう曲げ強度およびショアー硬度の変化を示す。曲げ強度は、約 $500\sim 800^\circ\text{C}$ の範囲で顕著な増大を示し、その後、焼成とともにゆるやかに増大して約 1300°C で極大値約 700 kg/cm^2 となった。 1300°C 以上では次第に減少し、 2800°C で約 500 kg/cm^2 の値となった。一方、ショアー硬度は約 400°C から急速に増大するが、 550°C で極大値をとり、その後減少して 800°C で極小値を示した。 800°C 以上では、曲げ強度と同じような傾向をたどり、約 1300°C で極大値約 120 を示し、その後次第に減少し 2800°C で約 90 となった。

Fig. 7 Changes of shore hardness and bending strength of the carbon solids with heat-treatment temperature.

3.5 X線パラメータ

Fig.8に、焼成にともなう(002) X線回折ピークの変化を、Fig.9に、面間隔 $d(002)$ および、みかけの結晶子の大きさ $L_c(002)$ の変化を示す。(002) ピーク強度の増大は約 1800°C よりみられ、焼成温度が高くなるほど強度は増大して、ピーク位置は高角側へシフトした。しかし、 2800°C 処理においても $d(002)$ は約 $3.38 \text{ \AA}$ 、 $L_c(002)$ は約 $200 \text{ \AA}$ の値にとどまった。

4. 考 察

本炭素材の微細組織で特徴的な点は、焼成前の組織が磨砕により形成された直径 $1\sim 5 \mu\text{m}$ の球状二次粒子によって構成されており、かつ粒子境界部分が粒子内部組織とは異なる低分子物質により埋められている点である。

本実験で用いた原料生コークスは約 460°C で製造されたもので、約 9% の揮発分を有しており、個々の粒子は可塑性を有している。Fig.5に示したように、磨砕によってコークスの重量減少率が約 2% (1000°C) 増加しているが、筆者ら¹⁰⁾の測定では、磨砕により酸素含有量が 2% 強増加しており、酸素はカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) の形で存在していることが判

Fig. 8 (002) X-ray diffraction profiles of carbon solids heat-treated at various temperatures.

Fig. 9 Changes of $d(002)$ and $L_c(002)$ of the carbon solids with heat-treatment temperature.

明した。このことから、重量減少率が約2%増加したのは、化学吸着された酸素がCOあるいはCO₂の形で外部へ逸散したことによるもので、磨砕により新たに生成した低分子成分は非常に少なく、大部分の低分子成分は原料生コークス粒子内にもともと存在していたものと考えられるほうが妥当と思われる。それが磨砕によって、塑性変形をくりかえし受けることにより、粒子内部から外部へ独立した形にじみ出てきたものと考えられる。

磨砕生コークスの焼結を促進する要因として、1) もと

もとコークス粒内に存在していた低分子成分が磨砕により粒子外に出て、焼成時にバインダーの役目をする。2) コークス表面に生成したC=O基の酸素が焼成時にCOあるいはCO₂として逃げるにより表面が活性化されること。3) 磨砕により得られた粒子は1~5μmの粒子凝集体であるが、それらを形成する一次粒子は1μm以下の微粒であること、かつ、一次粒子自体が磨砕により塑性変形しており活性化された構造を持っていること、などが考えられる。

組織観察の結果は、上に述べた要因の1)すなわち、生コークスの低分子成分がバインダーとして働いていることを示唆している。また、その場合、磨砕により形成された低分子成分は、もともと原料コークス粒子の構成成分であったわけであるから、粒子(骨材)に対するなじみは良好であり、異種の結合材を添加して得られる一般の炭素材と比べると、粒子同士の結合により有効に働くことも考えられる。

大谷ら¹¹⁾は、変質ピッチ粒子粉末にベンゼンまたはキノリン可溶成分を加えて焼成した結果、炭素材はより低比重、低硬度になったことを報告した。この理由として、粒子表面に付着した、あるいは粒子境界を埋めた可溶成分の残炭率が低く、焼成によってこれが多孔質化したことをあげている。大谷らの試料の組織をみると、粒子は筆者らの磨砕コークス粒子よりも1桁大きく、直径数十μmあり、不規則な形状をしている。また、粒子境界に生成した空隙もかなり大きく、粒子径に相当するものも存在しているようにみられる。この様な組織では焼成により生成した欠陥(空隙)が敏感に焼成体の硬度、比重などの低下に結びついたであろう。一方、本炭素材の場合、粒径が1~5μmと小さく、粒子間の気孔も最大1μm程度と小さくかつ均一である。このため炭素材の強度も低下しなかったものと思われる。

本炭素材における焼成中の気孔の生成挙動をみると、600°Cから1000°Cの間でその生成は顕著である。これは重量減少率の変化にもあらわれているように、この温度範囲で熱分解ガスの発生が顕著であることに対応する。Fig.6で示したように600°Cで気孔分布がブロードになり、大きい方へシフトしたのも、また、気孔率が800°C付近でピークとなったのも、熱分解ガスの発生にともなった現象と推定される。1500°C以上では、焼成温度が高くなるにつれて気孔分布が逆に小さい方へシフトしシャープになった。これは、1500°C以上になると熱分解ガスの発生による気孔の発生や成長がなくなり、むしろコークス粒子同志の焼結による気孔の縮小が顕著になったことによるものであろう。

一般の炭素材では、1300~1500°Cの焼成温度で強度が

最大になる傾向がある。本炭素材でも 1300℃ 付近まで曲げ強度が増大した。これは焼成による粒子間結合力の増大のほかに、コークス化にともなったコークス粒子自体の強度増大が寄与しているものと考えられる。

800℃ 付近でショアー硬度が極小となっているが、この温度は気孔率がピークとなる温度と一致する。この温度領域では、組織観察にかからない様な非常に小さな気孔が粒子自体にも発生したものと推定され、これがショアー硬度の低下と関係あるように思われる。

2000℃ 以上の焼成体組織においては、焼成とともに粒子内外の細孔および空隙による模様が次第に顕著化するのが観察された。この組織変化が黒鉛化に加えて、2000℃ 以上での焼成体の硬度低下および曲げ強度の低下につながったものと推定される。

本炭素材は黒鉛化性が悪く、2800℃ 処理によっても $d(002)$ は 3.38 Å 前後、 $L_c(002)$ は 200 Å 前後であった。既報⁵⁾で述べたように、生コークスの X 線回折図形は磨

砕によって顕著にブロードになる。構造あるいは配向性の乱れが、黒鉛化の進行を抑制した主な原因と思われる。

文 献

- 1) 大谷, 大谷, 長島, 工化誌 **73**, 2095 (1970).
- 2) 大谷, 大谷, 岡田, 日化誌 **1974**, 2318.
- 3) 山田, 柴田, 本田, 大井, 炭素 **1976** [No.88], 2.
- 4) 向原, 鈴木, 窯業協会誌 **84**, 525 (1976).
- 5) 小川, 小林, 本田, 炭素 **1978** [No.93], 57.
- 6) 小川, 小林, 炭素 **1979** [No.98], 96.
- 7) 小川, 吉田, 小林, 炭素 **1982** [No.109], 41.
- 8) 電子顕微鏡学会編, “電子顕微鏡の理論と応用”, 丸善株式会社 (1966), p.253.
- 9) 小川, 吉田, 小林, 未発表
- 10) 吉田, 小川, 安達, 小林, 炭素 **1982** [No.111], 157.
- 11) 大谷, 田中, 大谷, 炭素 **1980** [No.103], 149.