メソカーボンマイクロビーズの圧縮に伴う充填挙動と比抵抗

小林和夫, 井上隆裕, 佐野秀明, 内山休男

(平成9年8月4日受理, 平成9年10月21日採択)

Packing Density and Electrical Resistivity of Mesocarbon Microbeads under Compression

Kazuo Kobayashi, Takahiro Inoue, Hideaki Sano and Yasuo Uchiyama

Packing behavior and electrical resistivity of the powder under compression up to 46.2MPa were investigated on mesocarbon microbeads (MCMB) heat-treated at temperatures from 1000°C to 2600°C. Packing density, packing height and electrical resistivity of the powder compacts were measured in relation with applied pressure. Shape of the particles was observed by scanning electron microscope. Value of n of the formula $\rho = aP^{-n} + b$ (where ρ is electrical resistivity, P is an applied pressure, n , a and b are constant) was also estimated.

Deformation of the particles under the maximum applied pressure of 46.2MPa were observed for all MCMBs and particularly it was remarkable for graphitized MCMB particles heat-treated above 2400°C. The deformed particles reformed to the original spherical shape without fracture with release of pressure. However, packing behavior and electrical resistivity of MCMB under the cycles of applied pressure and unloading varied with heat-treatment temperature. Except for MCMB heat-treated at 1800°C, n values of the first unloading, which were thought to represent the characteristics of the packed bodies of each MCMB, were estimated about 0.4 for MCMBs heat-treated below 2200°C, and 0.8-0.9 for the ones heat-treated above 2400°C.

KEYWORDS : Mesocarbon microbeads, Applied pressure, Packing behavior, Electrical resistivity

1. はしがき

カーボンブラックなど各種の炭素粉末の圧縮下における電気抵抗特性については、古くから多くの研究者によって報告されており^{1)~6)}、特に炭素粉末の比抵抗 ρ と加圧力 P との関係について、関係式 $\rho = aP^{-n} + b$ における n の値が議論されている。筆者らは既報⁷⁾において、硬質炭素微小球粒子（日本カーボン(株)製、商品名：カーボンマイクロビーズCMB）および多孔質黒鉛粒子（興亜石油(株)製、商品名：エルファイト）の圧縮に伴う充填挙動と比抵抗について報告した。硬質炭素微小球は難黒鉛化性硬質で真球に近い粒子であり、一方、多孔質黒鉛粒子は軟質不規則形状で加圧により変形かつ配向しやすく、それぞれ炭素粉末としては典型的な異なる充填挙動と加圧に伴う比抵抗変化を示した。メソカーボンマイクロビーズは硬質炭素微小球粒子CMBと同様にほぼ球状を呈するが表面には微粒子が付着している。また、CMBがガラス状難黒鉛化質であるのに対し、メソカーボンマイクロビーズは、

易黒鉛化性であり、熱処理温度とともに黒鉛化が進行する。本研究は、黒鉛化度の異なるメソカーボンマイクロビーズが加圧下でどのような充填挙動と電気抵抗特性の変化を示すか調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 実験試料

供試料としてメソカーボンマイクロビーズ（大阪ガス(株)製、商品名MPB-20、以下MCMBと称す。）を用い、実験にはMCMB粉末を各温度で熱処理して使用した。供試料の化学組成はカタログ値⁸⁾によれば、C：93.0～94.0wt%，H：4.0～5.0wt%，N：～1.0wt%およびO：～1.0wt%である。1000°Cでの熱処理はMCMBを黒鉛ボートに入れ、シリコニット電気炉で窒素雰囲気中、昇温速度5°C/minで1000°Cまで昇温し、2時間保持することにより行った。1400°C以上での熱処理はMCMBをまずシリコニット電気炉で窒素雰囲気中、昇温速度5°C/minで1200°Cで仮焼成し、その後、超高温炉で1000°C

までは窒素雰囲気中、1000℃以上はアルゴン雰囲気中で昇温速度20℃/minで1400℃～2600℃の各所定温度まで昇温し、2時間保持することにより行った。いずれも熱処理による融着の現象は認められなかった。これら試料を処理温度の初めの2桁の数字をとり、それぞれ、MCMB-10, MCMB-14, MCMB-18, MCMB-22, MCMB-24およびMCMB-26と称す。

2.2 試料の圧縮試験

MCMB充填体の圧縮試験は既報⁷⁾に基づいて行った。すなわち、MCMB約0.1gを内径10mmの亚克力製パイプに入れ、アルミニウム円柱棒を用いて島津製作所製強度試験機により、0.2-46.2MPaの範囲で加圧および除荷を行った。また、読みとり顕微鏡によりアルミニウム円柱棒および亚克力パイプにつけたマーカー間隔を測定することにより、加圧下の試料充填層の高さを求め、さらに試料重量とその容積から加圧下のかさ密度を計算した。また、0.2MPa加圧下での試料充填層の高さ L_0 を基準にとり加圧に伴う試料充填層の高さの変化 $\Delta L/L_0$ を測定した。ここで $\Delta L = L_0 - L$ であり、 L は各加圧下における試料充填層の高さである。加圧、除荷は重複して繰り返し、その影響も検討した。

2.3 試料のキャラクタリゼーション

熱処理した試料について、SEMによる粒子形態の観察、学振法に準じたX線回折による面間隔 $d_{(002)}$ と見かけの結晶子の大きさ $L_{c(002)}$ 、および比重瓶による比重の測定を行った。また、高分解能サブミクロンレーザー粒度分析装置HR850B(シーラス社製、測定粒度範囲0.1～600 μm)により、粒度分布および平均径を測定した。測定は粒度分析装置に試料約0.1g入れ、分散媒としてイオン交換水を用い、界面活性剤としてアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、脂肪酸アルカノールアミドとアルキルアミノキッドを添加し、超音波分散時間140 sec.で行った。

各MCMB粉体の圧縮に伴う電気比抵抗の測定は、既報⁷⁾に述べたように、加圧過程および除荷過程における0.2～46.2 MPaの範囲の所定圧力下でデジタルマルチメータによりアルミニウム円柱棒と下部スチール製支持台間の電気抵抗を測定し、電気比抵抗を求めた。また、圧縮状態下の粒子の状態を調べるために、最大加圧46.2 MPa下の試料粉末を埋め込み用樹脂で固定させ、その断面組織をSEMにより観察した。また、加圧・除荷の繰り返しの伴う試料充填層の高さの変化、電気比抵抗の変化、充填密度の変化および粒子形状の変化を調べた。

3. 実験結果

3.1 熱処理したMCMB粒子の形態、比重およびX線回折データ

各温度で熱処理したMCMB粒子は、Fig.1にMCMB-10のSEM写真例を示すように、径2～3 μm から最大径約30 μm の球状粒子からなり、径20～30 μm の粒子表面は平滑でなく凹凸があり、1～2 μm 程度の微粒子は大粒子表面に付着してい

Fig.1 SEM photograph of MCMB-10.

Fig.2 Cumulative frequency and histograms of the grain size distribution of MCMB-10.

Fig.3 Change of median size of MCMB with heat-treatment temperature.

Table 1 Values of density, $d_{(002)}$ and $L_{c(002)}$ of MCMBs heat-treated at different temperatures.

	density/g · cm ⁻³	$d_{(002)}/\text{\AA}$	$L_{c(002)}/\text{\AA}$
MCMB-10	1.75	3.46	27
MCMB-14	1.96	3.45	52
MCMB-18	2.00	3.43	240
MCMB-22	2.22	3.41	570
MCMB-24	—	3.38	740
MCMB-26	—	3.36	930

た。熱処理温度に伴う粒子形態の変化は認められなかった。粒度分布の測定では、Fig.2にMCMB-10の例を示すように1 μm 弱から数十 μm までの粒度分布を示した。熱処理温度に伴う粒度分布の50 wt%中央値の変化を見ると、Fig.3に示すように、1000℃までの熱処理により粒径は小さくなり、1000℃以上の温度処理ではほぼ一定であることが判った。

各MCMBの比重、 $d_{(002)}$ および $L_{c(002)}$ の値をTable1に示す。 $d_{(002)}$ はMCMB-10の3.46 $\text{\AA}$ からMCMB-26の3.36 $\text{\AA}$ まで縮小し、 $L_{c(002)}$ は約27 $\text{\AA}$ から930 $\text{\AA}$ まで増大し、典型的な易黒鉛化性炭素の黒鉛化挙動を示した。比重はMCMB-10では1.75であるが、熱処理温度の上昇とともに大きくなり、MCMB-22で2.22 g/cm³の値を示した。

3.2 加圧に伴う試料粉末充填層の高さ変化

加圧に伴う試料粉末充填層の高さの変化、 $\Delta L/L_0$ をFig.4に示す。約10MPaの加圧までは急激な $\Delta L/L_0$ の増加を示し、その後緩やかな増加となった。熱処理温度の影響みると、1000℃から高温になるにつれて $\Delta L/L_0$ は低下し、1800℃処理で最も低い値を示し、それより高温になるにつれて再び増大した。

繰り返し加圧・除荷過程における荷重に対する $\Delta L/L_0$ の変化をMCMB-10を例にFig.5に示す。最初の荷重では約10MPaまで $\Delta L/L_0$ 値は大きく増加し、その後、加圧に伴いゆるやかに増加した。一回目の除荷では加圧力の減少に伴い $\Delta L/L_0$ 値はゆるやかに減少したが、最初の充填状態の値にもどることはなかった。また、二回目の加圧・除荷では一回目の除荷過程に近い軌跡を辿った。

3.3 加圧によるMCMB粒子の形状変化

MCMB-14およびMCMB-26の加圧前の粒子形態、46.2MPaの加圧状態下で試料を固定した組織の研磨面(MCMB-14)あるいは破断面(MCMB-26)、および除荷後の粒子形態のSEM写真をFig.6およびFig.7に示す。いずれも加圧による粒子の破壊は見られず、除荷後は元の球状形態を維持していることが判った。この現象は他の試料においても同様であった。MCMB-10から同-22までは加圧下で粒子に若干の変形が、また、Fig.7 (b)に示すようにMCMB-24およびMCMB-26においては加圧下で粒子に顕著な変形が認められた。これより炭化段階の粒子は変形し難く、高温処理した粒子では黒鉛化

Fig.4 Changes in height of packed MCMBs heat-treated at different temperatures with applied pressure.

Fig.5 Change in height of packed MCMB-10 under loading and unloading.

が進み、柔軟性が付与され加圧下で変形が起こりやすいことが判明した。

3.4 加圧下における各種MCMBの充填密度と比抵抗の関係

各MCMBの1回目の加圧および除荷に伴う充填密度と比抵抗の関係をFig.8およびFig.9に示す。いずれも加圧に伴い充填密度が増加し比抵抗が減少した。除荷過程の初期においては加圧過程の軌跡をたどるが、その後は1回目の加圧過程の軌跡をはずれた。除荷に伴う充填密度の減少は比較的小さく、その割には大きな比抵抗の増加を示した。1回目の加圧開始

Fig.6 SEM photographs of MCMB-14 before loading (a), polished cross section under loading of 46.2 MPa (b) and after loading (c).

Fig.7 SEM photographs of MCMB-26 before loading (a), fracture section under loading of 46.2 MPa (b) and after loading (c).

Fig.8 Relation between packing density and electrical resistivity of MCMB-10, -14 and -18 under loading and unloading.

Fig.9 Relation between packing density and electrical resistivity of MCMB-22, -24 and -26 under loading and unloading.

Fig.10 Relation between packing density and electrical resistivity of MCMB-10 under cycles of loading and unloading.

Fig.11 Changes in electrical resistivity and packing density of MCMBs under loading of 46.2 MPa with heat-treatment temperature. Numbers in parentheses show relative densities of the packed bodies.

時と除荷終了時の同じ0.2MPa下での比抵抗値を比較すると、除荷終了時の方がいずれも低い比抵抗値を示した。2回目以降の加圧・除荷においては、いずれのMCMBも、ほぼ1回目の除荷軌跡付近をたどる結果が得られた。**Fig.10**にMCMB-10の例を示す。

最大加圧46.2MPaにおける各MCMBの充填密度と比抵抗の熱処理温度に伴う変化を**Fig.11**に示す。充填密度は1000℃から1800℃の間で上昇を示し、その後2400℃までは大きな増加をせず、2400℃から再び上昇した。比抵抗は1400℃で減少したが1800℃で大きな増加を示し、その後熱処理温度の上昇とともに低い値となった。

4. 考察

各MCMB粒子の加圧に伴う充填挙動をみると、1回目の加圧により粒子間の空隙の多い自由堆積状態から粒子が移動してある程度密な充填状態となり、さらに加圧力が大きくなると主として粒子の変形による充填層の緻密化が進行したものと考えられる。除荷過程では除荷終了時まで加圧時の粒子の密な充填状態がほぼ維持されたまま粒子の変形の回復が主としておこったことが示唆される。また、2回目の加圧・除荷以降は粒子の充填状態はあまり変わらず、主として粒子の変形とその回復の繰り返しの挙動が支配的となるため、同一MCMBでは加圧力-充填層の高さ変化、充填密度-比抵抗曲線および加圧力-比抵抗曲線の軌跡がほぼ同一線上にきたと考えられる。したがって、熱処理温度の異なるMCMBにおける2回目以降の加圧・除荷-比抵抗曲線はそれぞれのMCMB充填体の特有の性質を現していると考えられる。

熱処理温度の影響についてみると、炭化段階のMCMBと

黒鉛化段階のMCMBとではその充填挙動と比抵抗挙動に相違が見出される。**Fig.4**に示す加圧力 P と充填層の高さ変化 $\Delta L/L_0$ との関係を見ると、各MCMBはいずれも加圧力 P の増加に従い $\Delta L/L_0$ は増加する傾向を示すが、1000℃から熱処理温度が増加するにつれて $\Delta L/L_0$ は減少し、1800℃で最低を示し、2200℃以上で再び高い $\Delta L/L_0$ を示している。これは炭化が進む段階では硬質化が進み変形し難く、熱処理温度2200℃以上では、X線回折で示されるように黒鉛化が進行して粒子が変形し易くかつ滑りやすくなり、同じ加圧力に対する充填密度が上がったためと考えられる。

46.2MPaの最大加圧下においては、粒子比重と充填密度から計算した粉末充填体の充填率は77%ないし86%の範囲に入っており、ほぼ、最密充填に近い状態になっていると考えられる。その充填密度は**Fig.11**に示すように熱処理温度が大きくなるにつれて大きな値を示したが、約1800℃までは炭化に伴う粒子比重の増加が、2200℃以上では主として黒鉛化の進行による粒子の加圧下の変形が大きく寄与したと考えられる。また、2200℃以上にみられる比抵抗の低下も粒子の黒鉛化の進行に伴ったと判断できる。MCMB-18が示す大きな比抵抗値は、コークスなどの易黒鉛化性炭素の炭化段階から黒鉛化構造に移行する段階でよくみられる現象であり、本実験で調製したMCMBにおいても顕著に現れたものとみられる。

炭素粉末の比抵抗 ρ と加圧力 P との関係については、 $\rho = aP^{-n} + b$ の関係式における n の値でも議論されてきている^{11)~17)}。ここで a 、 b は炭素の種類によって決まる定数、 b は加圧力が無限大での比抵抗であるため無視できる。

上式は塑性変形する金属粒子粉末を充填した場合の粒子間の接触点の数と比抵抗関係から導かれたH. Holm⁹⁾の理論が基になっている。粒子に塑性変形がなく、圧力の増加により接触面積は増加せず、接触点の数のみ増加する場合は、 $n = 1$ であり、塑性変形があり、圧力の増加により接触点の数は増加せず、接触面積のみ増加する場合は $n = 0.5$ になるとされている。著者ら⁷⁾は硬質炭素微小球と多孔質黒鉛粒子について、充填挙動と充填体の比抵抗の関係が上式でよく説明できることを示した。しかし、実際の炭素粉末の実験においてはさまざまな値をとることも報告されている。例えば、加藤ら⁶⁾は0.98 MPaまでの極低圧領域におけるカーボンブラックについて実験を行い、加圧による接触点の数の増大で $n = 0.5$ となる関係式を示した。

本実験による各種MCMBの加圧、除荷における加圧力と充填体の比抵抗の関係を**Fig.12**に示す。1000℃から2200℃までの処理温度におけるMCMBでは、1回目加圧過程では $\log P = 0.5$ ($P=3\text{MPa}$) 付近を境にして2つの直線より成り立っているとみることができる。このことは約3MPaを境として、初期の低加圧領域と後期の高加圧領域では異なる充填挙動と

Fig.12 Relation between applied pressure and electrical resistivity of MCMBs heat-treated at different temperatures.

Table 2 n values of MCMBs heat-treated at different temperatures under loading and unloading.

	loading		unloading
	$n1$	$n2$	nR
MCMB-10	0.87	0.22	0.42
MCMB-14	0.65	0.31	0.44
MCMB-18	0.49	0.08	0.22
MCMB-22	0.92	0.27	0.38
MCMB-24	0.92	0.88	0.82
MCMB-26	1.00	1.08	0.91

比抵抗の関係があることを示している。初期の加圧では自由堆積状態から粒子の移動による緻密化に起因した粒子間の接触点の数の増加が主として進行し、後期においては、粒子の変形による粒子間の接触面積の増大が主として進行し、比抵抗値の影響に変化を与えたことが示唆される。一方、除荷過程ではほぼ1つの直線で表された。変曲点である約3 MPaまでの加圧過程における直線の勾配を $n1$ 、変曲点以上を $n2$ 、除荷過程の勾配を nR としてTable2に示す。MCMB-24および同-26では加圧初期と加圧後期の差がほとんどなく、 n 値はいずれも1に近い値であった。

1回目の除荷過程とそれ以降の加圧・除荷過程では、実験した加圧力の範囲ではほぼ一定の n 値 (Fig.12中の点線、Table 2中の nR 値) を示し、これらの n 値はそれぞれのMCMB充填体の特有の性質を現していると考えられる。これらの n 値は、1800℃熱処理MCMBを除いて、2200℃以下の熱処理MCMBでは約0.4、2400℃以上の熱処理MCMBで0.8~0.9であることが概算された。このことは、2200℃以下

の処理温度のMCMBでは主として粒子間接触面積の変化が、2400℃のMCMBでは主として粒子間接触点数の変化が比抵抗変化に影響していることを示唆しているが、明かな説明は困難である。その理由は、MCMB粒子は単純な平滑な表面をもつ同一径の球状粒子ではなく、広い粒度分布を有し、粒子表面に凹凸があり、微粒子が粒子表面および周辺に存在すること、熱処理温度に伴う粒子自体の特性変化などが複雑な因子として影響しているためと考えられる。

5. まとめ

熱処理温度の異なるメソカーボンマイクロビーズ (MCMBと略、大阪ガス㈱製、商品名: MPB-20) 充填体の加圧・除荷に伴う充填挙動と比抵抗を調べた。また、 $\rho = aP^{-n} + b$ の関係式 (a , b は炭素の種類によって決まる定数) の関係式における n 値を検討した。加圧下で炭化段階のMCMBは若干の変形が、黒鉛化段階のMCMBは顕著な変形が認められたがいずれも粒子が破壊することなく除荷によりもとの球形に回復した。いずれのMCMBも加圧に伴い充填密度が増加し比抵抗が減少したが、熱処理温度の相違によってその挙動は異なった。1回目の加圧により粒子間の空隙の多い自由堆積状態から粒子が移動してある程度密な充填状態となり、さらに加圧力が大きくなると主として粒子の変形による充填層の緻密化が進行し、除荷過程では粒子の変形の回復が主として起こったことが推定された。また、2回目以降の加圧・除荷過程では、粒子の充填状態はあまり変わらず、主として粒子の変形とその回復の繰り返しの挙動が支配的になると考えられた。1回目の除荷過程以降における上式の n 値は、1800℃処理のMCMBを除き、処理温度2200℃以下ではほぼ0.4、2400℃以上では0.8~0.9であった。

謝 辞

本研究において試料を提供され、アドバイス頂いた大阪ガス株式会社の関係者の方々に厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) 赤松秀雄, 井口洋夫, 日本化学雑誌 **70** (1949) 185-189
- 2) 本田英昌, 大内公耳, 豊田貞治, 日本化学雑誌 **76** (1995) 364-368.
- 3) 大谷杉郎, 工業化学雑誌 **60** (1957) 407-410.
- 4) T. Noda, H. Kato, T. Takasu, A. Okura and M. Inagaki. *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** (1966) 829-833.
- 5) S. Mrozowski, Proc. Tird Biennial Carbon Conf., Pergamon Press (1959) 495-508.
- 6) 加藤悦郎, 長谷川勝, 工業化学雑誌 **69** (1966) 384-391
- 7) 小林和夫, 井上隆裕, 佐野秀明, 内山休男, 炭素 **1995** [No.168] 157-163.
- 8) 大阪ガス㈱、カタログ「メソカーボンマイクロビーズ」
- 9) R. Holm, *Wiss. Veroff. Siemens-Konzern* **7** (1929) 217-271.