
高密度炭素材原料KMFC成形体の焼結機構

A Sintering Mechanism of KMFC Green Compact for High Density Carbon Blocks

長山 勝博(Katsuhiko Nagayama) 鳥居 孝行(Takayuki Toli) 羽多野 仁美(Hitomi Hatano) 福田 典良(Noriyoshi Fukuda)

要旨：

川崎製鉄はコールタールピッチを熱処理して生成するメソフェーズ小球体を原料とした新しい炭素質粉末 KMFC (Kawasaki mesophase fine carbon) の開発に成功した。KMFC は優れた焼結特性を持ち、粘結成分を使用することなく高密度・高強度等方性炭素材が製造可能である。本研究では KMFC 成形体の高密度・高強度化機構を明らかにするために焼結過程での KMFC 成形体の物理特性の変化を調べた。KMFC 成形体の高密度化と高強度化は、400～600℃の温度範囲での KMFC 粒子の溶融・融着による粒子間に存在するマクロポアの消失と 600℃以上での焼成体の大きな収縮により達成される。ヘキサン可溶分、アセトン可溶分およびタール中油のような低沸点成分は、400～600℃の温度範囲での KMFC 粒子の溶融・融着性に大きく影響して、KMFC 成形体の高密度化と高強度化に重要な役割を果たす。

Synopsis：

Kawasaki Steel has successfully developed new carbon powder, KMFC (Kawasaki mesophase fine carbon), from mesophase spherules formed by the heat-treatment of pitch. KMFC has excellent sinterability to produce isotropic carbon blocks of high density and strength without any extra binder components. In the present study, the changes in physical properties of KMFC compacts during the sintering process were examined in order to determine the sintering mechanism of a KMFC green compact. The high densification and high strength of KMFC compact result from the large reduction of the pore volume due to the fusion of KMFC at 400 to 600℃ and a large shrinkage of the compact over 600℃. Light fractions such as HS (hexane-soluble component), AS (acetone-soluble component), and TMO (tar middle oil) play an important role of achieving high densification, through governing the fusibility of KMFC particles at 400 to 600℃ for their adhesion.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

A Sintering Mechanism of KMFC Green Compact for High Density Carbon Blocks



長山 勝博
Katsuhiro Nagayama
ハitek 研究所 化学
研究センター 主任研
究員(樹長)



鳥居 孝行
Takayuki Torii
ハitek 研究所 化学
研究センター



羽多野 仁美
Hitomi Hatano
ハitek 研究所 化学
研究センター 主任研
究員(課長補)



福田 典良
Noriyoshi Fukuda
ハitek 研究所 化学
研究センター 主任研
究員(課長)

1 緒 言

炭素材料は、電気・熱の良導体であること、非酸化性雰囲気では 3000°C 前後の高温まで安定であり、熱間強度が大きいこと、薬品に侵されにくいこと、機械加工性が容易で自己潤滑性に優れている等の優れた特性を有し、化学、機械、電気、冶金、原子炉等の極めて広い分野で使用されている。工業技術の発展とともに炭素材料に対する要求も厳しくなり、より高密度で高強度の等方的な物理特性をもつ炭素材料が要求されている。川崎製鉄はコールタールピッチを熱処理して生成するメソフェーズ小球体¹⁻⁵⁾を原料とした新しい炭素質粉末 KMFC (Kawasaki mesophase fine carbon) の開発に成功した⁶⁻⁸⁾。KMFC は優れた自己焼結特性を持ち、粘結成分を使用することなく成形、焼成、さらには必要に応じて黒鉛化処理することで Table 1 に示す高密度・高強度等方性炭素材が製造可能である^{9,10)}。

KMFC の工業的製造プロセスを Fig. 1 に示す。KMFC の製造

要旨

川崎製鉄はコールタールピッチを熱処理して生成するメソフェーズ小球体を原料とした新しい炭素質粉末 KMFC (Kawasaki mesophase fine carbon) の開発に成功した。KMFC は優れた焼結特性を持ち、粘結成分を使用することなく高密度・高強度等方性炭素材が製造可能である。本研究では KMFC 成形体の高密度・高強度化機構を明らかにするために焼結過程での KMFC 成形体の物理特性の変化を調べた。KMFC 成形体の高密度化と高強度化は、400~600°C の温度範囲での KMFC 粒子の溶融・融着による粒子間に存在するマクロポアの消失と 600°C 以上での焼成体の大きな収縮により達成される。ヘキサン可溶分、アセトン可溶分およびタール中油のような低沸点成分は、400~600°C の温度範囲での KMFC 粒子の溶融・融着性に大きく影響して、KMFC 成形体の高密度化と高強度化に重要な役割を果たす。

Synopsis:

Kawasaki Steel has successfully developed new carbon powder, KMFC (Kawasaki mesophase fine carbon), from mesophase spherules formed by the heat-treatment of pitch. KMFC has excellent sinterability to produce isotropic carbon blocks of high density and strength without any extra binder components.

In the present study, the changes in physical properties of KMFC compacts during the sintering process were examined in order to determine the sintering mechanism of a KMFC green compact. The high densification and high strength of KMFC compact result from the large reduction of the pore volume due to the fusion of KMFC at 400 to 600°C and a large shrinkage of the compact over 600°C. Light fractions such as HS(hexane-soluble component), AS(acetone-soluble component), and TMO(tar middle oil) play an important role of achieving high densification, through governing the fusibility of KMFC particles at 400 to 600°C for their adhesion.

方法は原料としてコールタールピッチを用い、(1)熱処理工程、(2)溶剤抽出およびろ過工程、(3)乾燥および仮焼工程、(4)分級工程の四つの工程からなる。この製造プロセスでは以下に示す二つの工程が特に重要である。一つは溶剤抽出工程であり、この工程ではβ-レジン(ベンゼン不溶でキノリン可溶な成分)を粘結成分としてメソフェーズ小球体とともに残存させるために、溶剤としてタール中油を用いている。他の一つは仮焼工程であり、この工程では熱処理により残存する溶剤を揮発除去するとともに粘結成分であるβ-レジンを熱重縮合させて KMFC の焼結特性を調節している¹¹⁾。

本研究では、KMFC 成形体の高密度・高強度化機構を解明することを目的として、室温から 1000°C の温度範囲における焼成過程

* 平成4年1月8日原稿受付

Table 1 Physical properties of graphite block^{a)} made from a typical KMFC

Bulk density	(g/cm ³)	1.90
Shore hardness		85
Bending strength	(MPa)	98
Electrical resistivity	(μΩ·cm)	1 400
Compressive strength	(MPa)	181
Anisotropic ratio of thermal expansion coefficient		1.01

^{a)} Forming pressure: 54 MPa
Graphitizing: 2 500°C × 2 h

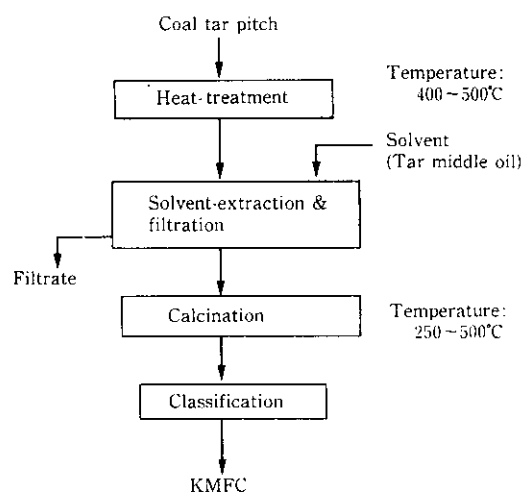


Fig. 1 Manufacturing process for KMFC powder

での KMFC の成形体の物理特性の変化および KMFC 成形体の焼結特性へ与える低沸点成分と焼成速度の影響を調べた。

2 実験方法

2.1 試料

Table 2 に使用した KMFC の工業分析結果を示す。試料 A, B および C は、当社化学事業部にある KMFC 生産設備で製造された

Table 2 Properties of KMFC used in this study (wt%)

Sample ^{a)}	TI ^{b)}	QI ^{c)}	VM ^{d)}	Ash
A	97.5	95.5	8.6	0.36
A-HI	98.0	96.4	8.2	—
B	97.4	92.7	9.0	0.32
B-AI	98.0	93.5	8.8	—
C	96.8	95.0	9.1	0.36
C-TMO	95.7	94.0	10.2	—

^{a)} A, B, C: Produced by the KMFC-commercial plant

A-HI: Hexane insoluble component of A

B-AI: Acetone insoluble component of B

C-TMO: Obtained from C by kneading tar middle oil of 2wt%

^{b)} TI: Toluene insoluble

^{c)} QI: Quinoline insoluble

^{d)} VM: Volatile matter (weight reduction after leaving at 800°C for 7 min)

ものであり、それぞれの製造条件は異なる。試料 A-HI は試料 A のヘキサン不溶成分であり、試料 B-AI は試料 B のアセトン不溶成分である。それぞれ溶剤抽出法で各溶剤可溶成分の除去を行ない調製した。試料 C-TMO は試料 C にタール中油（沸点範囲: 125~250°C）を 2 重量% 添加して調製した。

2.2 成形および焼成条件

実験手順を Fig. 2 に示す。試料 50 g を CIP (cold isostatic press) を用いて、成形圧力 54 MPa で成形した。成形体のサイズは直径 50 mm, 厚み 20 mm であった。各成形体は、コークスブリーズ中、焼成速度を 10.4°C/h または 5.2°C/h で温度範囲 200°C から 1 000°C までの所定の温度に焼成した。

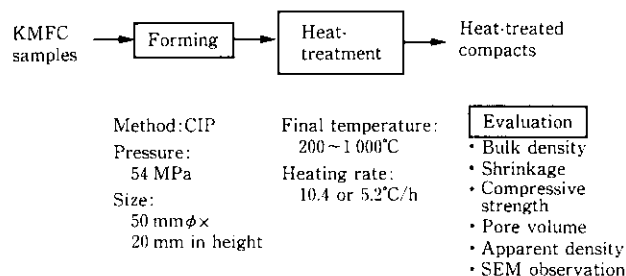


Fig. 2 Experimental procedure

2.3 物理特性の測定および微細構造の解析方法

熱重量分析 (TGA) は島津製作所製熱分析装置 (DT-40) を用いた。200 mg の試料を用い、これを素素流量 100 ml/min の不活性ガス雰囲気下で、昇温速度 10°C/min として、1 000°C までの温度範囲で測定した。

成型体および各焼成体の嵩密度と圧縮強度を測定して、物理特性を評価した。嵩密度の測定には水中比重法を用いた。圧縮強度の測定では 10 mm × 10 mm × 10 mm の試験片を用いて、島津製作所製オートグラフ (AGS-500A) で測定した。成型体焼成時の線収縮率 ($\Delta L/L$) は (1) 式によって算出した。ここで、 D_0 は成型体の直径、 D_b は焼成体の直径である。

$$\Delta L/L = \frac{(D_0 - D_b)}{D_0} \times 100 \quad (1)$$

微細構造の解析として、破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) による組織観察と気孔率の測定を行なった。気孔率の測定にはマイクロメトリック社製水銀ポロシメーター (ポアサイザー 9300) を用いた。この測定方法での気孔径の範囲は 0.001~1 μm である。見かけ密度 (AD) は (2) 式で算出した。ここで BD は嵩密度、 P_0 は気孔率である。

$$AD = \frac{BD}{(100 - P_0)} \times 100 \quad (2)$$

3 実験結果

3.1 焼成過程における物理特性と微細構造組織の変化

試料 A から得られた成型体の焼成過程における嵩密度と線収縮率の変化を Fig. 3 に示す。焼成温度が 400°C 以下の場合には成型体は 0.5% しか収縮せず、焼成体の嵩密度は増加しない。しかし、

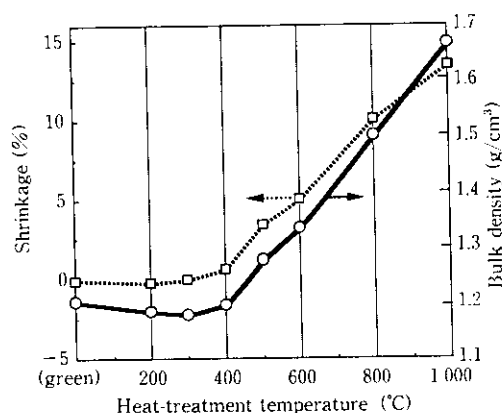


Fig. 3 Change in bulk density and shrinkage of A-compacts during sintering process (Heating rate : 10.4°C/h)

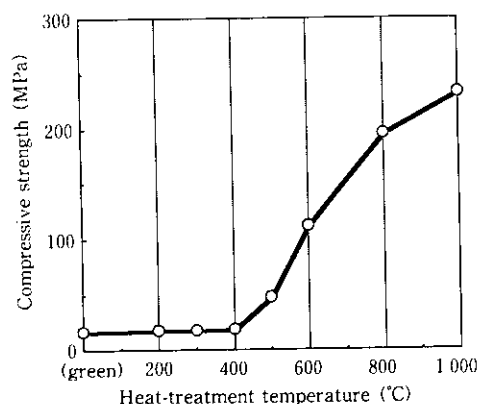


Fig. 4 Change in compressive strength of A-compacts during sintering process (Heating rate : 10.4°C/h)

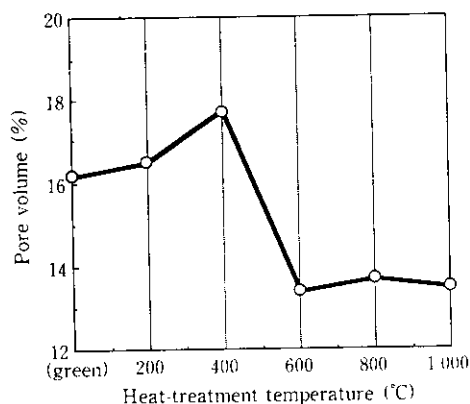


Fig. 5 Change in pore volume of A-compacts during sintering process (Heating rate : 10.4°C/h)

焼成温度 400~1000°C の範囲では、温度の上昇とともに成形体の収縮率は大きくなり、それと同時に焼成体の嵩密度は増加した。

圧縮強度の変化を Fig. 4 に示す。400°C 以下の焼成では成形体と焼成体の圧縮強度は等しく、強度の発現は認められない。400°C 以上の焼成体では温度の上昇とともに圧縮強度は増大した。

焼成過程での気孔率の変化を Fig. 5 に示す。気孔率は成形体から 400°C の焼成体までは 16.2% から 17.6% と増加するものの、その変化は小さい。一方、焼成温度が 400°C と 600°C の間で大きな減少を示した。焼成温度が 600°C 以上では再び一定値となった。

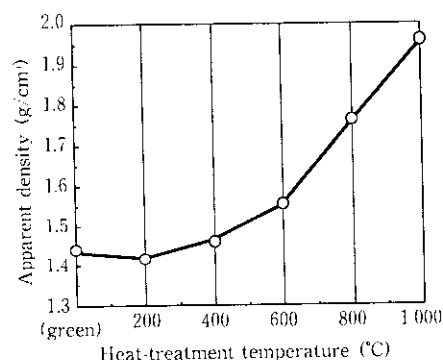


Fig. 6 Change in apparent density of A-compacts during sintering process (Heating rate : 10.4°C/h)

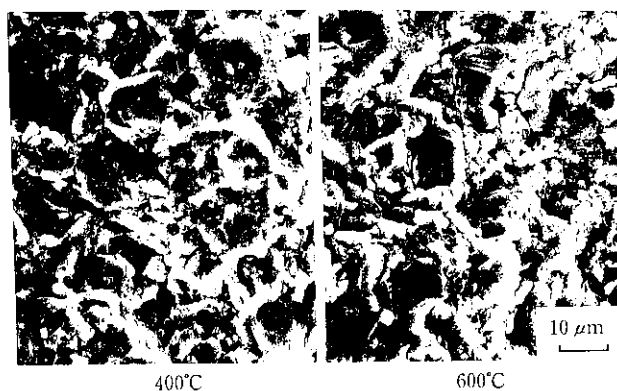


Photo 1 SEM photographs of heat-treated A-compacts (Heating rate : 10.4°C/h)

嵩密度と気孔率とから計算により求めた見かけ密度の変化を Fig. 6 に示す。見かけ密度は、焼成温度が 400°C 以上では、温度の上昇とともに増加した。400~600°C での見かけ密度の増加は小さく、600°C 以上では見かけ密度は大きく増加した。

Photo 1 に試料 A からの 400°C 焼成体と 600°C 焼成体の破断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。400°C 焼成体では球状の KMFC 粒子がそのまま観察される。一方、600°C 焼成体では球状の KMFC 粒子は見られず粒子内での破壊した面が観察された。このことから、600°C 焼成体では粒子同士が互いに溶融・融着していることが確認された。この結果は Fig. 5 の気孔率の変化結果からも説明される。すなわち、焼成体の気孔率の減少が KMFC 粒子同士の溶融・融着に起因するものと考えられる。

3.2 低沸点成分の KMFC 焼結特性への影響

試料 A-HI および C-TMO の TG (thermogravimetry) 測定結果を、それぞれ対応する原料 A、C と比較して Fig. 7 に示した。試料 A-HI の重量減少速度は、試料 A のそれに比較して、400°C 以下では小さい。一方、試料 C-TMO の重量減少速度は、試料 C のそれに比較して、200°C 以下で大きい。上述の結果から、ヘキサン可溶分あるいは KMFC 製造時に抽出溶剤として使用されるタール中油は成形体焼結過程の初期段階で揮発する低沸点成分が大部分であることが示される。

Fig. 8 は、低沸点成分が 1000°C 焼成時の成形体の収縮率と焼成体の嵩密度へ及ぼす影響を整理した結果である。試料 A-HI および B-AI から得られる成形体は原料 A、B からの成形体と比較して、焼成時の収縮率は小さく、また、得られる焼成体の嵩密度も低い。逆に、試料 C-TMO では、試料 C に比較して、焼成時の収縮

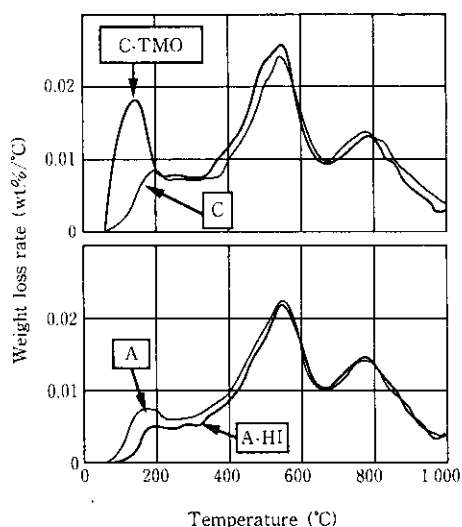


Fig. 7 TG-profiles of KMFC

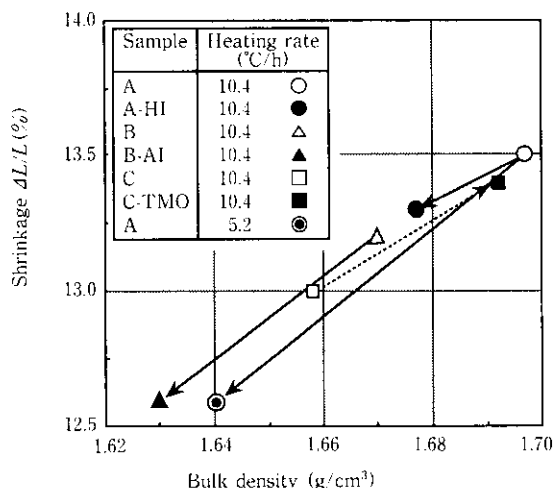


Fig. 8 Influence of light oil fractions and heating rate on bulk density and shrinkage of heat-treated compacts at 1000 °C

率は大きく、得られる焼成体の嵩密度は大きい。この結果から HS, AS およびタール中油などの低沸点成分も KMFC の焼結特性に関与していることが明らかになった。また試料 B-AI の焼成体嵩密度の減少は試料 A-HI に比較して大きい。アセトンのピッチ類に対する溶解力はヘキサンのピッチ類に対する溶解力に比較して大きく、試料 B-AI は試料 A-HI に比較して、より多くの低沸点成分 (AS-HI: アセトン可溶でヘキサン不溶な成分) が除去されている。以上のことから、AS-HI 成分の焼結特性への影響が考えられる。

3.3 焼成速度の焼結特性への影響

Fig. 7 に試料 A を用いた場合についての、焼成速度に対する 1000 °C 焼成時の収縮率と焼成体嵩密度の関係を示す。焼成速度 5.2 °C/h の場合は、焼成過程での収縮率は 10.4 °C/h の場合に比較して小さく、得られる焼成体の嵩密度も小さくなった。焼成速度も低沸点成分と同様に、KMFC の焼結特性へ影響を及ぼした。

4 考 察

KMFC 成形体の焼結は、400~600 °C の温度範囲と 600 °C 以上の温度域の 2 段階からなると推定される。400~600 °C の温度範囲では、抽出工程においてメソフェーズ小球体とともに残存した粘結成分の熔融による粒子間の融着が起こり、液相焼結が進行する。さらに 600 °C 以上では、六方層状構造の成長と積層構造の密化が固相で進行し、焼成体の高密度化が達成されると理解される。これらのことは、400~600 °C の温度範囲での気孔率の減少 (Fig. 5) および 600 °C 以上での見かけ密度の急激な増加 (Fig. 7) により裏付けられる。400~600 °C の温度範囲での液相焼結は、粒子間に存在するマクロポアを消失させながら、粒子間の融着を進める。この結果、嵩密度の増加と強度の発現をもたらす。この時、炭化水素の揮発によるミクロポアが焼成体中に生成する。600 °C 以上での固相焼結は見かけ密度の増加による嵩密度増加をもたらすものと考えられる。400~600 °C の温度範囲で粘結成分の熔融による液相焼結が不十分で KMFC 成形体中に残存したマクロポアは、その後の 600 °C 以上での固相焼結により取り除くことはできない。このために、400~600 °C の温度範囲での粘結成分の熔融による液相焼結性が最終的に得られる炭素材の特性を支配すると考えられる。以上の考察に基づいて、推定した KMFC 成形体の焼結機構の模式図を Fig. 9 に示す。

400~600 °C の温度範囲で KMFC 中の粘結成分の熔融による液相焼結の程度は KMFC 中に含まれる低沸点成分の種類と量および焼成速度に大きく影響される。KMFC 中に含まれるヘキサン可溶成分、アセトン可溶成分および KMFC 製造時に使用されるタール中油のような低沸点成分は、400 °C 以下で揮発する成分であるにもかかわらず、KMFC 成形体の収縮率および得られる焼成体の嵩密度に大きく影響することが見いだされた。これら低沸点成分は焼成過程において成形体内部での拡散が遅く、400~600 °C の液相焼結領域でもなお成形体中に一部残存し、その結果、KMFC 中の粘結成分の熔融を促進して焼成体の嵩密度増加に寄与したと考えられる。

焼成速度の溶融性への影響は、石炭について報告がなされている¹²⁻¹⁴⁾。持田らは、石炭の炭化反応に及ぼす焼成速度の影響を報告している。大きな焼成速度は低沸点成分の揮発を高温へシフトさせて、低沸点成分の炭化反応への影響を大きくする。この結果、石炭の溶融性が向上する。

KMFC の焼成において、焼成速度を 5.2 °C/h から 10.4 °C/h と大きくすると、低沸点成分の KMFC 成形体からの揮散が遅れ、低沸点成分の粘結成分の溶融性への影響が大きくなったと考えられ

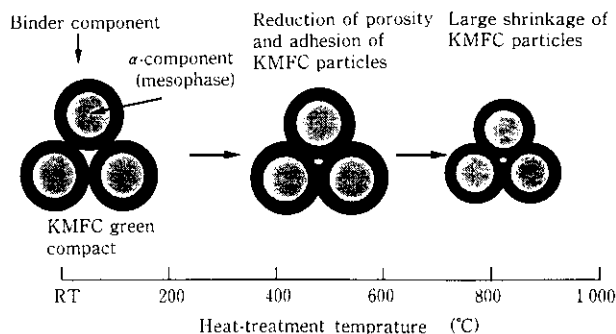


Fig. 9 A model of the sintering mechanism of KMFC green compact

る。この結果からも KMFC 中の低沸点成分の焼結特性への影響が示唆される。

本論文の結果から、KMFC の品質制御には粘結成分である β -レジンの熱重縮合度の制御とともに、これら KMFC 中に含まれる低沸点成分の種類と量の調整が重要であると結論される。

5 結 論

KMFC 成形体の室温から 1 000°C の温度範囲における焼成過程での KMFC 成形体の物理特性の変化および KMFC 成形体の焼結特性へ与える KMFC 中の低沸点成分と焼成速度の影響を調べた。その結果、KMFC 成形体の高密度・高強度化機構について、以下

の結論を得た。

- (1) KMFC 成型体の高密度化と高強度化は、400~600°C の温度範囲での KMFC 粒子の熔融・融着による粒子間に存在するマクロポアの消失（液相焼結）と 600°C 以上での焼成体の大きな収縮（固相焼結）により達成される。
- (2) ヘキサン可溶分、アセトン可溶分およびタール中油のような低沸点成分は 400~600°C の温度範囲での KMFC 中の粘結成分の熔融による液相焼結性に大きく影響し、KMFC 成型体の高密度化と高強度化に重要な役割を果たす。
- (3) 焼成速度を大きくすると低沸点成分の KMFC 成形体からの揮発が遅れ、KMFC 中の粘結成分の熔融が促進される結果、KMFC 成形体の高密度化が起こる。

参 考 文 献

- 1) J. D. Brooks and G. H. Taylor: *Carbon*, **3** (1965) 2, 185
- 2) P. L. Walker, Jr. ed.: "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 4, (1968), 243, [Dekker]
- 3) H. Honda, H. Kimura, Y. Sanada, S. Sugawara, and T. Furuta: *Carbon*, **8** (1970) 2, 181
- 4) Y. Yamada, T. Imamura, H. Kakiyama, H. Honda, S. Oi, and K. Fukuda: *Carbon*, **12** (1974) 3, 307
- 5) 山田泰弘, 柴田 茂, 本田英昌, 大井章市: 炭素, No. 88 (1977), 2
- 6) 福田典良, 本間 信, 長沢 健: 炭素材料学会第 11 回要旨集, (1984), 144
- 7) 川崎製鉄㈱: 特公昭 60-25364
- 8) 川崎製鉄㈱: 特公昭 59-56486
- 9) 長山勝博, 本間 信, 福田典良: 炭素材料学会第 15 回要旨集, (1988), 138
- 10) K. Nagayama, M. Honma, and N. Fukuda: Extended Abstracts of International Symposium on Carbon, Am. Carbon Soc., (Japan), (1990), 710
- 11) K. Nagayama, T. Torii, H. Hatano, and N. Fukuda: Extended Abstracts of International Symposium on Carbon, Am. Carbon Soc., (U.S.A.), (1991), 710
- 12) J. W. Patrick, M. J. Reynolds, and F. H. Shuw: *Carbon*, **13** (1975) 6, 509
- 13) T. Yokono, H. Marsh, and M. Yokono: *Fuel*, **60** (1981) 6, 507
- 14) 持田 勲, 長山勝博, 光来要三, 藤津 博: コークスサーキュラー, **33** (1984) 2, 99