

Manufacturing Processes and Characteristics of KMFC Powder and KMFC Graphite Blocks



福田 典良

Noriyoshi Fukuda

ハイツ研究所 化学
研究センター特殊炭素
材グループ 主任研究
員(課長)

長山 勝博

Katsuhiro Nagayama

ハイツ研究所 化学
研究センター特殊炭素
材グループ

本間 信

Makoto Honma

化学事業部 千葉工場
管理室 主査(掛長)

1 緒 言

最近、黒鉛材料の特性向上と製造工程の簡略化に対する要求は、年々強くなっている。こうした要求に応え、当社はピッチ類を熱処理する過程で生成する球晶 (Mesophase Spherules) を利用して、高密度、高強度かつ等方性の黒鉛材料製造に用いる原料粉末 KMFC® (Kawasaki Mesophase Fine Carbon) の開発に成功した。1987 年には月産 30 t の能力を有する KMFC 製造設備を化学事業部千葉工場に設置し、本格的な製造・販売を開始した。

本報告では KMFC 開発の背景、KMFC 製造プロセスの概要および KMFC の製品特性、さらに KMFC を用いて製造した黒鉛材料の特性について述べる。

2 開発の技術的背景

2.1 従来の黒鉛材料製造技術

黒鉛材料は電気・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こと等の優れた特徴を持っている。このため各種電極などの電気化学用、坩堝、ポート材などの冶金用、シール材などの機械用などの広い分野で利用されている。

従来、このような黒鉛材料は粉碎した骨材コークスにバインダー類を添加し、混練、成形した後に焼結、黒鉛化して製造される。しかし、骨材コークスとバインダーを混練する工程は複雑で作業環境も悪い、さらに、骨材コークス自身が多孔性であることに加え、バインダー類も焼結時に多量の揮発分を発生し気孔を生成するために、

要旨

新しい黒鉛材料原料粉末 (商品名 KMFC) 製造の工業化に成功した。KMFC の製造プロセスはコールタールピッチを原料として、(1) ピッチの熱処理による球晶の生成、(2) ピッチの抽出と生成した球晶の濾過分離、(3) 分離した球晶の仮焼、(4) 仮焼球晶の粒度調整のための分級処理、の 4 工程からなる。KMFC を用いることによりバインダーを使用することなく、嵩密度 1.90 g/cm³、曲げ強度 1000 kg/cm² の高密度、高強度かつ等方性の黒鉛材料が製造可能である。KMFC 黒鉛材料はその優れた特性から、放電加工用電極、機械用カーボン、黒鉛坩堝、原子炉用黒鉛等の分野で用途の拡大が期待されている。

Synopsis:

A process for producing a new carbon powder, Kawasaki Mesophase Fine Carbon (Brand name: KMFC), has been developed. The process consists of (1) heat treatment of coal tar pitch for nucleating and growing mesophase spherules, (2) extraction of the heat-treated pitch by tar middle oil as a solvent, and filtration for separating the spherules from the pitch matrix, (3) calcination of the separated spherules, and (4) particle size classification of the calcined spherules. The produced KMFC powder has been proved to be made into isotropic graphite blocks having a high density of 1.90 g/cm³ and a high bending strength of 1000 kg/cm² without using any extra binder. The applications of the graphite blocks have been increasing by expanding into such fields as electro-discharge machining electrodes, mechanical components, crucibles, and parts for nuclear reactors.

焼結体として得られる黒鉛材料の高密度化・高強度化は困難であった。このため通常は焼結体にピッチを含浸し、再焼結を繰り返すが、こうした工程をへても得られる黒鉛材料は嵩密度で 1.80 g/cm³、曲げ強度で 600 kg/cm² 程度であった。加えて骨材コークス自身が、通常、針状もしくはそれに近い形状であるため、成形時に選択的に配向し、焼結体の物理特性に異方性を生ずる問題があった。しかし、工業技術の発展とともに、黒鉛材料の使用分野が拡大して、より高密度、高強度、かつ等方的な物理特性をもつ黒鉛材料が要求されるようになった。

2.2 球晶の生成とその利用

等方性に優れた高密度・高強度黒鉛材料の製造方法についてはいくつかの方法が提案されている。その 1 つに九州工業試験所の山田、本田らによる球晶を利用する方法がある^{1,2)}。球晶とは、ピッチ類を 350~500°C の温度で熱処理した時に、ピッチ中に生成する粒径数 μm~数十 μm の光学的異方性を持つ小球体である^{3,4)}。Photo 1 にピッチ中に生成した球晶の偏光顕微鏡写真を示す。球晶は Fig. 1

* 平成元年 8 月 23 日原稿受付

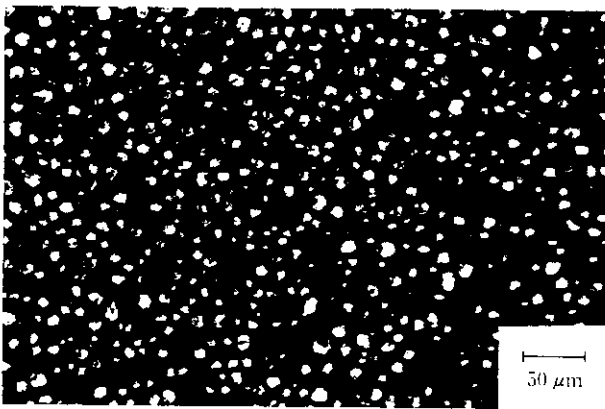


Photo 1 Optical micrograph of mesophase spherules generated in pitch matrix

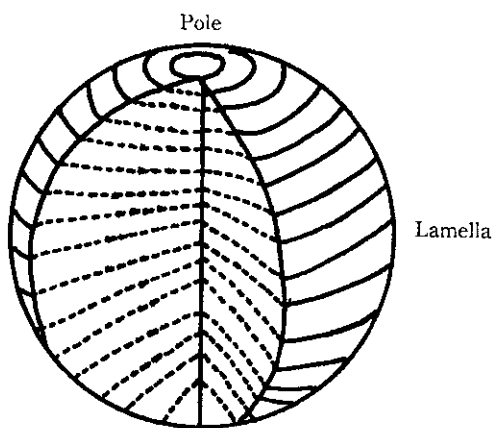


Fig. 1 Structure model of mesophase spherule

に示すように芳香族性高分子が積層した黒鉛類似構造を持ち、黒鉛あるいはコークスの前駆体とも呼ばれる。山田らはピッチ中に球晶を生成させた後、キノリン等の溶解力の強い溶剤でピッチを完全に抽出し、生成した球晶を分離した後乾燥を行えば、バインダーを使用することなく球晶をそのまま成形、焼結、黒鉛化することにより高密度、高強度の黒鉛材料が製造可能であることを見出した。しかも、球晶自身は異方性構造を持っているものの、球体であるため、各粒子は成形時にランダムに配向し、焼結体の物理特性に異方性を持たない。

しかし、山田らの方法では球晶自身の自己焼結性が弱く、工業的規模では満足する高密度と強度を持つ黒鉛材料の製造は困難で、実用化にはならなかった。

3 KMFC 製造プロセス

KMFC は山田らの球晶製造プロセスに大幅な改良を加えて製造した全く新しい炭素質粉末である。Fig. 2 に当社の独自技術で開発した KMFC の製造プロセスフローを示す³⁾。本プロセスはコールターピッチを原料とし、①熱処理、②抽出・濾過、③乾燥・仮焼、④分級の 4 工程からなる。

熱処理工程は原料ピッチを 400~500°C で熱処理することにより、ピッチ中に球晶を生成させる。原料ピッチと熱処理条件の選定により、球晶の粒径と熱処理ピッチのレジン構成を制御する。

抽出・濾過工程では、熱処理ピッチ中に生成した球晶を、ピッチ

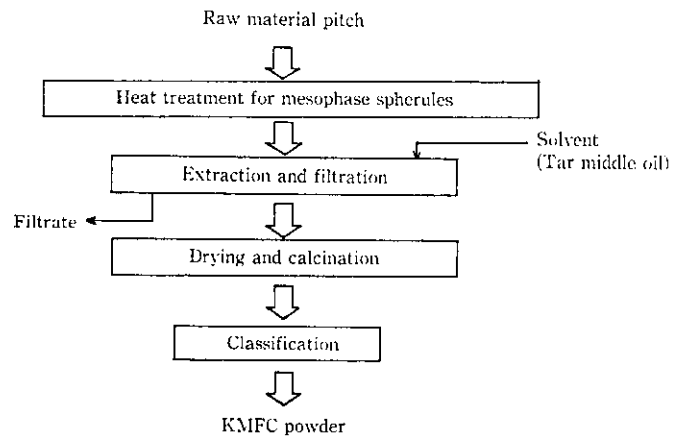


Fig. 2 Manufacturing process for producing KMFC powder

マトリックスの溶剤抽出後、濾過により分離する。ここでは、タール中油を溶剤として使用し、球晶とともにピッチマトリックス中の重質成分である β 成分（ベンゼンに不溶でキノリンに可溶性成分）を粘結成分とし球晶粒子周囲に残存させる。

乾燥・仮焼工程では、ピッチマトリックスから分離した球晶を 250~500°C の温度範囲で熱処理することにより、残存する溶剤を揮発除去するとともに、 β 成分の一部を熱重合反応により QI 成分（キノリン不溶分）に変換し、球晶の自己焼結性を制御する。

分級工程は、熱処理工程で生成した粗大球晶と灰分を機械的に分離、除去することを目的としている。

KMFC 製造方法の最大の特徴は、抽出・濾過工程において球晶に粘結成分として β 成分を残存させ、続く乾燥仮焼工程での熱重合反応により球晶の自己焼結性を制御することにある^{6,7)}。

4 KMFC の特徴と焼結機構

4.1 KMFC の特徴

KMFC は以下の特徴を持っている。

(1) 微細な球形粒子

Fig. 3 および Photo 2 に代表的な KMFC の粒度分布と走査型電子顕微鏡写真を示す。平均粒径が 10~20 μm の微細な球形の粒子である。

(2) 優れた自己焼結性

Table 1 に KMFC の工業分析と元素分析の結果を示す。

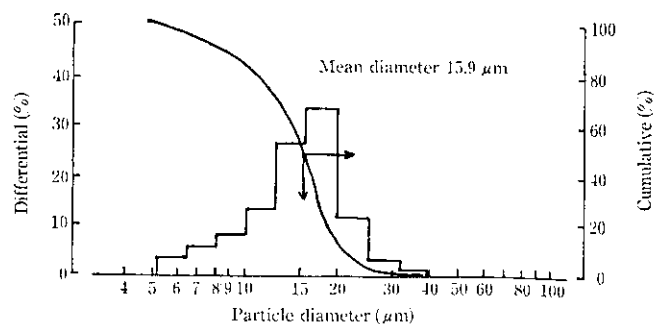


Fig. 3 Particle size distribution of KMFC powder

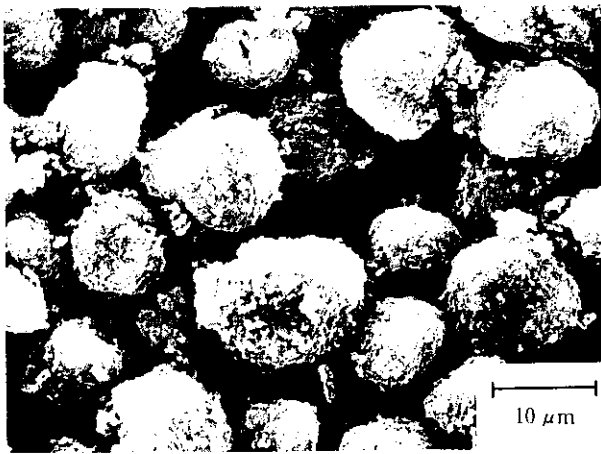


Photo 2 Scanning electron micrograph of KMFC powder

Table 1 Proximate and ultimate analysis values of KMFC powder (wt. %)

Proximate analysis				Ultimate analysis				
BI*	QI**	VM***	Ash	C	H	N	S	O
97.0	95.0	8.0	0.2	93.1	3.1	1.5	0.3	2.0
98.0	85.0	12.0	0.1	93.5	2.9	1.0	0.2	2.4

*BI : Benzene insoluble

**QI : Quinoline insoluble

***VM: Volatile matter (weight reduction after leaving at 800°C for 7 min)

KMFC は約 3% の水素を含み β 成分が 400~600°C の温度範囲で熔融するため、以下に述べるように優れた自己焼結性を示す。したがって、バインダーを使用せず高密度で高強度の黒鉛材料が製造可能である。

(3) 等方性

KMFC は球晶が核となった粒子であるため、黒鉛類似構造を持ち物理的に異方性である。しかし、微細な球形粒子であるために、成形に際して核粒子がランダムに配列し、焼結体としては物理的に等方性を示す。

4.2 成形体の焼結機構

仮焼条件を変えることにより自己焼結性を変えた 2 種類の KMFC の成形体 (A, B) を用いて、焼結過程での物性変化を調べ、KMFC 成形体の焼結機構を推定した。成形体のサイズは、80 mm ϕ × 35 mm t 、成形圧力は 550 kg/cm²、昇温速度は 10°C/h とした。

Fig. 4 に焼結過程での嵩密度の変化を示す。A は B に比較して強い自己焼結性を持つため 1000°C でより高密度化するが、いずれの成形体も 600°C 以上の温度領域で嵩密度が大幅に増加している。一方、1000°C での A, B の嵩密度の差異は 400°C 前後での嵩密度の増加率の差異に起因する。また、成形体の強度は 400~1000°C で発現する (Fig. 5)。各成形体の焼結過程での気孔率の変化を Fig. 6 に示す。A の場合は 400~600°C で大きく減少しているが、B では変化が認められない。

以上から、KMFC 焼結体の高密度化、高強度化には、400~600°C での炭化反応が重要な役割を果たしていることがわかった。すなわち、この温度領域での KMFC 中 QS 成分 (キノリン可溶成分) の溶

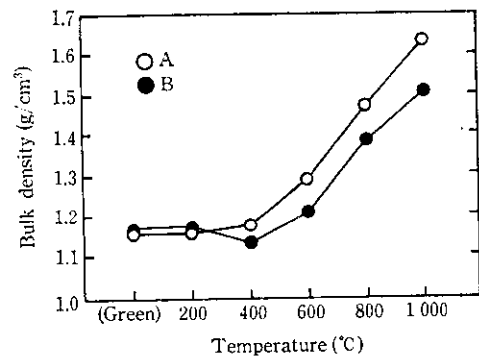


Fig. 4 Change in bulk density of shaped KMFC body during sintering process

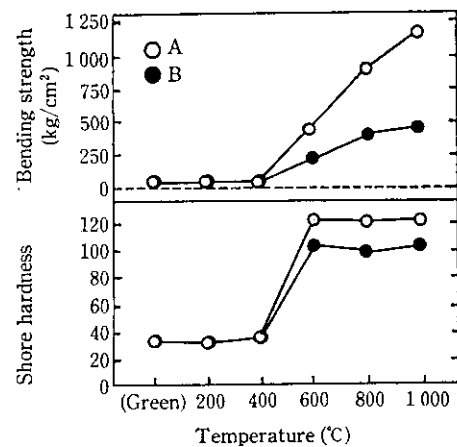


Fig. 5 Change in bending strength and shore hardness of shaped KMFC body during sintering process

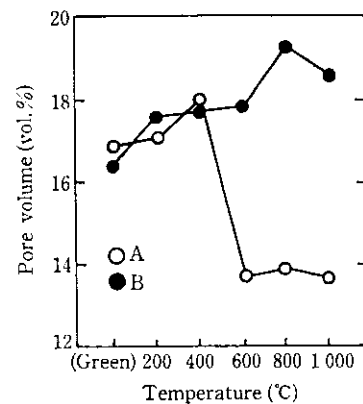


Fig. 6 Change in pore volume of shaped KMFC body during sintering process

融炭化による球晶粒子間の融着と気孔の減少が生じる結果、嵩密度の増加と強度の発現が起こると考えられる。600°C 以上の温度領域では球晶自身の大きな収縮により、KMFC 焼結体の高密度化、高強度化がさらに進行する。KMFC 成形体の焼結機構モデルを Fig. 7 に示す⁸⁾。

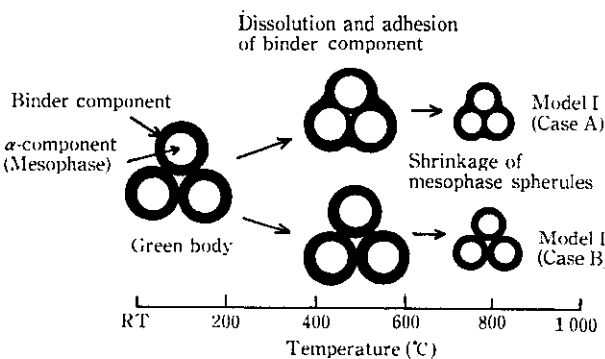


Fig. 7 Sintering model of KMFC

5 KMFC 黒鉛材料の製造方法と特性

5.1 黒鉛材料の製造方法と特性

KMFC 黒鉛材料の製造方法を従来法と比較して Fig. 8 に示す。KMFC は強い自己焼結性を持つため、バインダーとの混練工程および高密度化のための含浸工程を必要とせず、従来法に比べ簡単な工程となる。

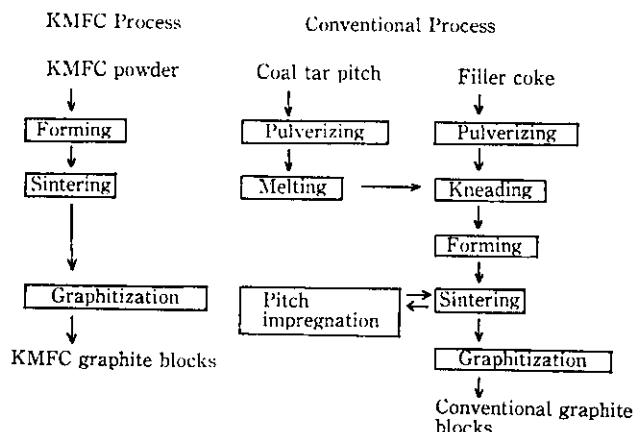


Fig. 8 Processes for producing graphite blocks

5.2 一般物理特性

Table 2 に 2500°C で黒鉛化した KMFC 黒鉛材料の代表的な物理特性を示す。市販の一般等方性黒鉛材料と比較して、機械強度は約 2 倍である。また、熱膨張係数から求めた異方性は 1.01 と等方性である。Fig. 9 に細孔分布の測定例を示す。一般黒鉛材料と比較して細孔半径、細孔容量の小さい材料である。

5.3 黒鉛化温度と物理特性の関係

黒鉛化温度の KMFC 黒鉛材料物理特性に与える影響を Fig. 10 に示す。処理温度の上昇とともに嵩密度は増加するが、2000°C 以上ではほぼ一定となる。一方、曲げ強度は 1600°C 附近で最高値を示し、処理温度の上昇とともに低下する。また電気比抵抗は処理温度の上昇とともに減少する。

一般に黒鉛材料は 2500°C 附近で黒鉛化処理されるが、上記のように KMFC 黒鉛材料の物理特性は黒鉛化温度の影響を強く受けるため、用途により最適黒鉛化温度を選定する必要がある。

Table 2 Physical properties of graphite blocks made from KMFC powder

		KMFC graphite block*	Conventional graphite block
Bulk density	(g/cm ³)	1.90	1.77
Shore hardness		85	54
Bending strength	(kg/cm ²)	1 000	400
Electrical resistivity	(μΩ·cm)	1 400	800
Compressive strength	(kg/cm ²)	1 850	1 000
Young's modulus	(kg/mm ²)	1 300	1 100
Thermal expansion coeff. (10 ⁻⁶ /°C)		6.0	4.6
Anisotropic ratio to thermal expansion coeff.		1.01	1.14

* Forming pressure 550 kg/cm², green block size 100 mmφ×35 mm/h, graphitizing 2500°C×2 h

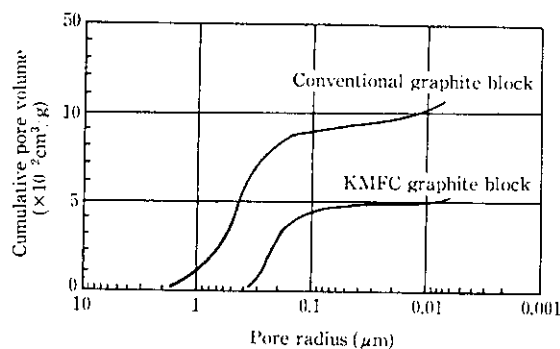


Fig. 9 Pore distribution

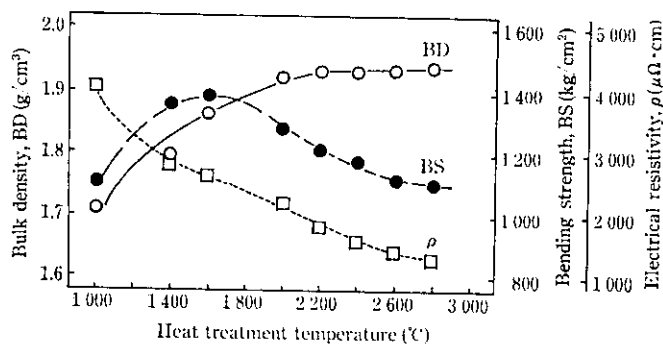


Fig. 10 Effect of heat treatment temperature on physical properties of KMFC block

5.4 主要用途と実用特性

KMFC 黒鉛材料に期待される主な用途を以下に示す。

- (1) 放電加工用: 放電加工用電極
- (2) 冶金用: 治具, ホットプレス鋳型, 連铸用ノズル, 坩堝
- (3) 機械用: 軸受, メカニカルシール, ピストンリング
- (4) 原子炉用

KMFC 黒鉛材料はその優れた特性から、各分野で用途が拡大しているが、中でも注目されている放電加工用電極としての特性測定例を Fig. 11 に示す。KMFC 黒鉛材料は均質な組織を持ち等方性であ

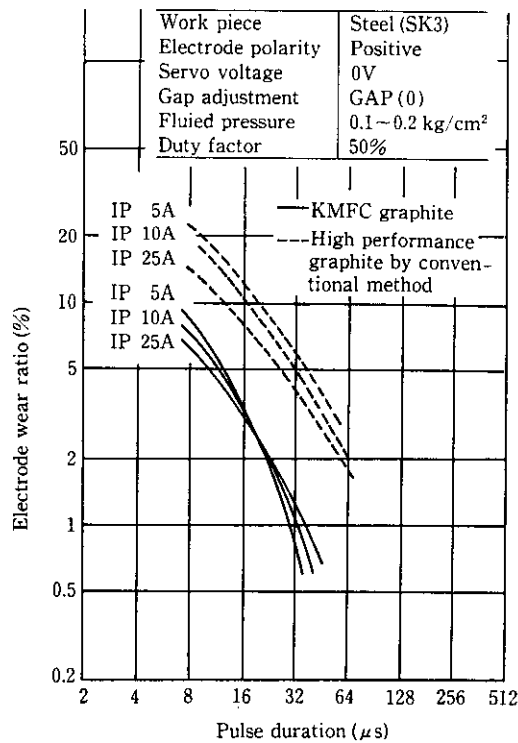


Fig. 11 Comparison of electrode wear ratio in the electro discharge machinings with KMFC graphite electrode and a conventional graphite electrode

るため放電加工用電極として使用する場合、電極消耗率が少なく、荒加工から精密加工まで高加工速度での安定した加工が可能である。特に0.05 mm厚までの極薄板加工が可能で薄切り放電加工電極に使用される。

6 結 言

当社の独自技術により、新規な黒鉛材料用原料粉末 KMFC の工業化に成功した。KMFC 製造プロセスおよび KMFC とその黒鉛材料の特徴をまとめると以下のとおりである。

- (1) KMFC の製造プロセスは、①熱処理、②抽出・濾過、③乾燥・仮焼、④分級の4工程からなり、その特徴は抽出・濾過工程において球晶にβ成分を残存させ、続く乾燥・仮焼工程での熱重合反応により球晶の自己焼結性を制御することにある。
- (2) KMFC は平均粒径が10~20 μmの微細な球形粒子で、パイプンダーを使用せず黒鉛材料が製造可能である。
- (3) KMFC 焼結体の高密度化、高強度化は400~600°Cの温度領域でのKMFC中QS成分の溶融炭化による球晶粒子間の融着と気孔の減少と、600°C以上の温度領域での球晶自身の大きな収縮により進行する。
- (4) KMFC 黒鉛材料は市販の一般等方性黒鉛材料に比較して、密度、機械的強度に優れ、より等方的な物理特性を示す。

KMFC は黒鉛材料に対する産業界の要求に応えるべく開発された原料粉末であり、KMFC を用いた黒鉛材料は優れた物理特性から今後の用途拡大が期待されている。

参 考 文 献

- 1) Y. Yamada, T. Imamura, H. Kakiyama, H. Honda, S. Oi, and K. Fukuda: *Carbon*, **12** (1974), 307
- 2) 山田泰弘, 柴田 薫, 本田英昌, 大井章市: *炭素*, No. 88 (1977), 2
- 3) J. D. Brooks, and G. H. Taylor: *Carbon* **3** (1965), 185
- 4) "Chemistry and Physics of Carbon", Ed. P. L. Walker, Jr., Vol. 4, 243, [Dekker], New York.
- 5) 福田典良, 本間 信, 長沢 健: 炭素材料学会第11回年回要旨集, (1984), 144
- 6) 川崎製鉄(株): 特公昭 60-25364
- 7) 川崎製鉄(株): 特公昭 59-56486
- 8) 長山勝博, 本間 信, 福田典良: 炭素材料学会第15回年回要旨集, (1988), 138