

黒鉛材料としてみたキッシュグラファイトの キャラクターゼーション

徳 光 直 樹, 泰 良 知*

Characterization of Kish Graphite as Graphite Materials

Naoki TOKUMITSU and Tomo TAIRA*

(2002年11月 日受理)

X-ray diffraction profiles of crude and refined kish graphite have been measured in order to evaluate the crystalline size. The X-ray diffraction data showed that crystalline size of kish graphite is as large as that of flake type natural graphite and much larger than artificial graphite used for industrial graphite materials. This mentions that kish graphite is applicable to high performance use such as high temperature solid lubricant. Size and component of impurity particles in the kish graphite have also been analyzed by using scanning electron microscope (SEM) and energy dispersion X-ray spectroscopy (EDX). The size of most impurities was found smaller than that of kish graphite. The results of EDX analysis for the impurities have revealed that origins of impurities were ironmaking slag, pig iron, crusher materials and residues of acid rinse.

1. 緒言

キッシュグラファイトとは銑鉄の温度低下に伴い晶出してくる薄片状の黒鉛で、製鉄所ではスラグや銑鉄粒等と共に回収している。回収物の一部は粉碎、不純物除去して黒鉛粉末として鉛筆、耐火物など黒鉛材料として使用されている。しかし、大部分は燃料として製鉄所内で燃焼しているのが現状である。通常の黒煙材料である人造黒鉛や天然黒鉛が全て無定形炭素から高温において固相変態で黒鉛化するのとは異なり、キッシュグラファイトは液相から生成する黒鉛である。このため結晶性が良好であると予想され、高温用潤滑材等の高度な用途に最適と思われる。しかし、実際には潤滑材としての性能は低いといわれている。理由はキッシュグラファイトが夾雑不純物を含んでいるためであろう。潤滑材に適用するためにはこれらの夾雑物を徹底的に精製除去する必要がある。本研究ではそのための第一段階として、キッシュグラファイトの結晶性を人造黒鉛や天然黒鉛と比較して X 線回折 (XRD) によって調べた。また、夾雑不純物の大きさと存在場所を走査型電子

顕微鏡 (SEM) 観察により調査し、種類をエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) によって同定した。

2. 実験

2.1 X 線回折による結晶性評価

XRD 装置はマック・サイエンス製 M3X を使用し、Cu をターゲットとして電圧40kV、電流30mAで黒鉛 (004) とシリコン (311) の回折線を測定した。半値幅を精度よく測定するため、走査速度を小さくし (0.250 deg/min)、スリット幅を絞った。黒鉛試料は、ふるい掛けして粒径75 μ m以下のものを使用した。ピーク位置の補正と半値幅評価のため標準物質として、ナカライ製シリコン粉末 (純度99.99%) から半値幅測定障害となる微粉末を学振推奨法¹⁾にしたがって取り除いて用いた。黒鉛試料とシリコン粉末を瑪瑙乳鉢で5分間混合して X 線試料とした。シリコン量は、黒鉛とピーク強度が同等になるように、試料に応じて割合を変えた。試料は深さ0.5mmのガラス製試料ホルダーに詰め、ガラス板で押さえ、盛り上がった部分を払うようにして充填した。粒子の粗い試料は、市販糊を希釈し

*1 秋田高専卒業生 (現: 秋田大学工学資源学部)

表 1 黒鉛試料の粒径と純度

	キッシュグラファイト					人造黒鉛		天然黒鉛	
	KG	KA	KB	KC	KD	PA	PB	NA	NB
粒径/ μm	50~300	50~90	50~90	10	5	<75	<75	7	60
純度/%	20~60	>99.5	>97	95	>99.5	<99.2	<99.0	>92.5	>97.0

* KC, KD, NA, NB は平均粒度である。

たもので付着性をもたせて充填した。黒鉛の結晶性評価は学振法¹⁾に基づいて、半値幅、層間隔を求めた。各値については、3回測定した値の平均とした。

2.2 SEM/EDXによる形態観察と不純物同定

形態観察のための走査型電子顕微鏡は、日本電子製 JMS-5800LV を用い、電圧20kV、動作距離10 mm で観察した。元素定性分析のための EDX 装置は、日本電子製スーパーミニカップ EDS 検出器で、解析に Oxford 社製 Link ISIS EDS システムを使用した。各試料について数十個の不純物を分析した。

2.3 試料

試料は、A 社製鉄所の溶銑処理工程から集塵装置で回収したままのキッシュグラファイト (KG) とそれを精製した日本磁力選鉱製の4種類の粉末製品 (KA, KB, KC, KD) について解析した。また結晶性を比較するために結晶成長の機構が異なる人造黒鉛 (日本カーボン製, PA, PB) 及び高級天然黒鉛 (日本黒鉛工業製) である土状黒鉛 (NA) と鱗状黒鉛 (NB) についても分析した。表1に各試料の粒径と純度を示す。高純度品の KA, KD は、塩酸で洗浄後、さらにフッ酸で洗浄したものである。

3. 結果

3.1 結晶性

1) 半値幅による評価

図1に各試料について黒鉛004回折線の半値幅を示す。キッシュグラファイトの半値幅は小さく、高い結晶性をもっていることが分かる。キッシュグラファイトのみに関して言えば、回収まま (KG) の半値幅は狭く、製品では多少広がる。一般に、粉碎により一部が六方晶系から菱面体に変化しうることが知られており、その影響も考えられる。微粉碎した KD では半値幅の増加は著しい。これは、結晶の歪みや乱層構造になった影響と考えられる。

2) 層間隔・黒鉛化度による評価

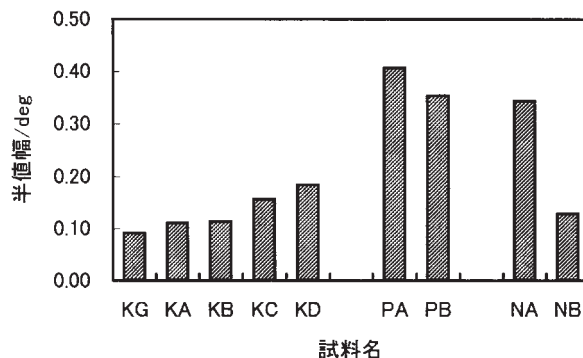


図1 黒鉛004回折線の半値幅

図2に004回折線から得た各試料のC面層間隔を示す。人造黒鉛の層間隔が著しく広いように見えるが、黒鉛材料としては値が小さく、いずれも高い結晶性を示している。キッシュグラファイト KG, KA, KB, KC と天然黒鉛 NB は、層間隔の理論値である0.3354nm に近い値である。このことから構造欠陥が少なく、規則的な六方晶系でできていると言える。層間隔 d_c から次式によって黒鉛化度 P_1 を求めた²⁾。

$$d_c = 0.335P_1 + 0.344(1 - P_1)$$

黒鉛化していない部分は、乱層構造を構成するという想定である。得られた値を表2に示す。

表3 C面の層間隔から見た黒鉛化度

試料名	キッシュグラファイト					人造黒鉛		天然黒鉛	
	KG	KA	KB	KC	KD	PA	PB	NA	NB
黒鉛化度 /%	100	100	100	100	99	91	90	99	100

キッシュグラファイトは鱗状天然黒鉛と共に完全に黒鉛化しているといえる。これはキッシュグラファイトが液中で結晶生成することから当然である。前項で述べた各種キッシュグラファイトの半値幅に差

があるのに対して、層間隔は、ほぼ一定の値である。この理由は、歪みの表れである菱面体化が、C面に対しての黒鉛シートの平行移動により生じるため、結果的に層間隔が変わらないためと考えられる。

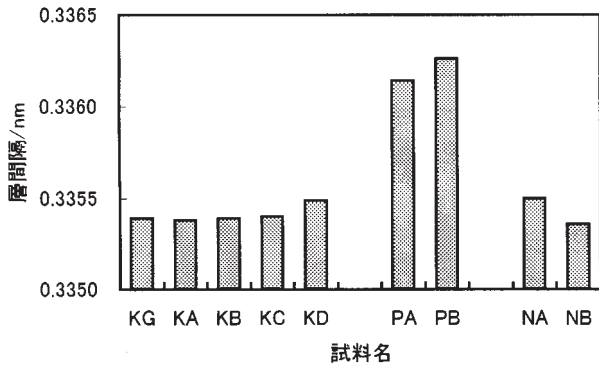
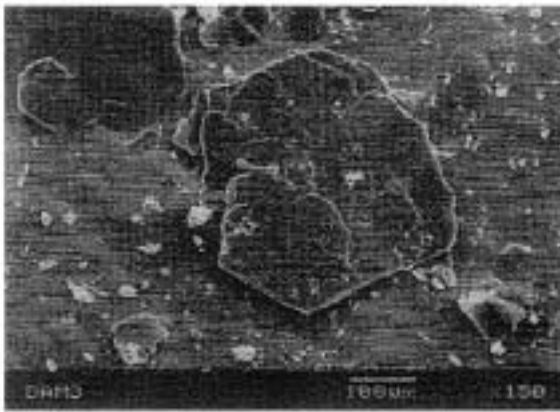


図2 C面の層間隔

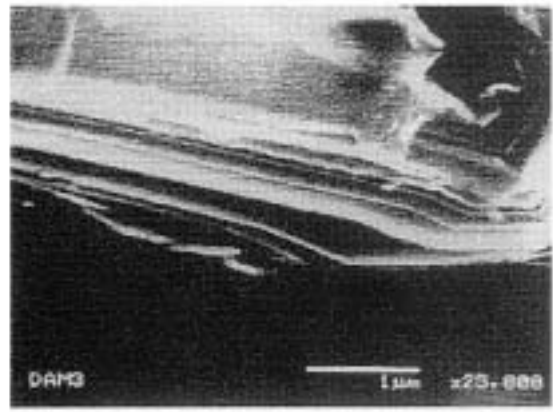
3.2 キッシュグラファイトの形態

キッシュグラファイトのSEM像を図3に示す。回収ままキッシュグラファイト (KG) は不定形の薄片である。断面の拡大像 (b) から薄層が隙間をもって重なった層状構造を有することが分かる。(d) に見えるように微粉碎された製品 (KD) は薄層がまくれている。しかし、製品も薄層が隙間をもって重なった層状構造を維持していることが確認できる。これから浮遊選鉱、粉碎、酸洗浄などの高純度化処理を行っても積層構造が保たれることが分かった。また、黒鉛層1枚の厚みや層間隔は、写真の角度がC面に対して平行でないので正確な値を測定することはできなかった。

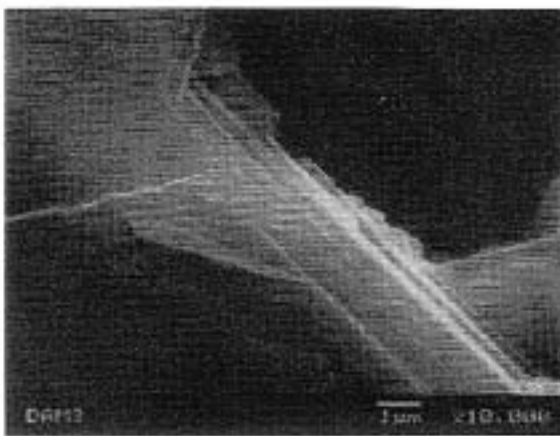
なお、写真 (b) の直線的な穴は、製鉄工程において高温にさらされたための酸化によるものである。黒鉛は、六方晶構造のため120度の角を形成し、直線的に酸化される。



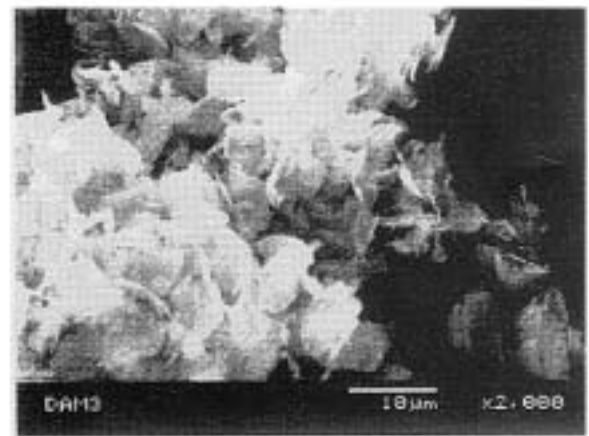
(a) KG



(c) KA 端部拡大



(b) KG 端部拡大



(d) KD

図3 キッシュグラファイトのSEM像

3.3 不純物の存在場所

図3 (a) に白く点在しているものが不純物である。不純物の粒径は、 $30\mu\text{m}$ 以下でキッシュグラファイトの平均粒径 $175\mu\text{m}$ に比べて小さいことがみてとれる。また、比較的大きい不純物は黒鉛と分離して存在する。粒径が数 μm 程度の小さい不純物は、黒鉛と分離しているものもあるが、黒鉛の表面に付着するか、薄片の隙間に介在または黒鉛と結合しているものもある。球状小粒径の不純物は銑鉄が酸化した酸化鉄であるが、それ以外は複雑な形の塊である。

製品 KA 中の不純物の粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以下であった。粒径の大きな不純物は取り除かれていることが分かった。しかし、酸洗浄でも溶解しきれなかった不純物が残っていた。黒鉛に付着しているものは、約 $1\mu\text{m}$ と非常に小さかった。

回収まま及び精製後のキッシュグラファイトに共通していることは、黒鉛と不純物の粒度が大きく違うことである。黒鉛／不純物で粒径の比は未処理の KG が 3~4, 処理後は 5~9 であった。この差を利用し、篩を用いれば、黒鉛と分離している大型不純物の除去が期待できる。

3.4 不純物の種類と起源

キッシュグラファイトの共存不純物について EDX で確認した主な元素をまとめて表3に示す。

表3 キッシュグラファイト中の不純物の元素

試料名	確認した元素
KG	Fe, Si, Al, Ca, Mg, Ti, S, O (K, Co)
KA	Fe, Si, Ca, Ti, Cr, S, O, Cl, F
KB	Fe, Si, Al, Mg, Ti, Cr, S, O, Cl
KD	不純物を確認できなかった
NB(比較)	Si, Al, Ca, O, F

KG 中の不純物では確認した元素のうち、Fe 以外は高炉スラグの成分と一致する。したがって、スラグ起源といえる。Fe はスラグ中にも含まれているので、銑鉄起源とスラグ起源と両方のものがある。一部の不純物で K と Co が検出されたが、起源は明らかでない。

製品中の不純物は成分がスラグに似ているものと鉄化合物が多い。加えて、Cr, Ti を含む物質もある。また、シリカが多く確認された。これは、スラグ中の他の成分は塩酸に溶解しやすく、シリカのみが酸洗時に溶解せず残留したものと考えられる。Ti

は高炉でも使用されるが、製鉄工程では使われない Cr と同一の粒子から検出されたので、製鉄工程以外からの混入と推測される。恐らく成分からみて機械材料と考えられ、不純物除去工程での粉碎機（ボールミル）または製品粒度調整時の粉碎機（レイモンドミル）の材料が一部剥離して混入したと思われる。

不純物の存在形態は、酸化物がほとんどだが、一部塩化物やフッ化物も含まれる。キッシュグラファイト回収までの製鉄工程では、塩素化合物やフッ素化合物を使用しない。酸洗浄で塩酸とフッ酸を用いるため、酸に溶解した物質が水洗によって除去しきれず、表面に残留したと考えられる。よって、酸洗浄後の水洗の徹底によりさらなる高純度が期待できる。これらのことから、製品の不純物の起源は、製鉄、粉碎、酸洗の各工程にわたっていることが分かる。

高純度製品 KD は微粒子であること、黒鉛片がくるくるとまくれているので、SEM 観察条件では不純物と見分けがつかず不純物の確認ができなかった。

天然黒鉛に含まれる不純物 EDX 測定データから確認した元素のうち、F 以外は岩石起源、F はフッ酸起源であろう。

4. 考察

4.1 結晶性評価法の評価

今回採用した学振推奨法は本来結晶性がよくない黒鉛を対象とした方法である。実際、半値幅の測定値から学振法によって結晶子の大きさ L_c を推定すると全て 100nm 以上となった。したがって、今回の解析からはキッシュグラファイトの結晶性は最高級の鱗状天然黒鉛と同等であるという定性的な結論に留まる。

半値幅測定の基準となるシリコン311回折線の半値幅が系統的に変化するということまでに報告されていない結果が得られた。図4に黒鉛とシリコンの半値幅測定値を示す。

黒鉛の半値幅が大きいほどシリコンの半値幅も大きくなっている。使用した装置の特性かどうかチェックするために黒鉛試料を日常的に測定している研究所でも通常の方法で黒鉛002とシリコン111回折線を測定した。この測定でも同様にシリコンの回折線膨張が確認された。したがって、装置や測定方法の問題ではないことが分かった。また混合時の粒子サイズ変化の問題でもないことを確認した³⁾。シリコン半値幅の膨張について言及した論文は見当たらず、これが結晶性の変化をともなう本質的なものなのか

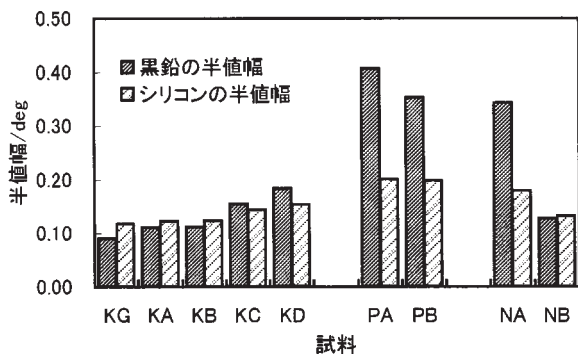


図4 黒鉛とシリコンの半値幅

どうかは不明である。

4.2 不純物の除去法検討

現在行われている工業的なキッシュグラファイトの精製方法は、風力分級、磁力選鉱などを行う乾式処理（純度80%程度まで）と浮遊選鉱、酸処理などを行う湿式処理（純度95~99.5%程度まで）であり、用途により使い分けられている。今回測定した製品は湿式処理したものである。しかし、不純物の付着したキッシュグラファイトが密度の関係から浮遊選鉱により取り除かれるためか、歩留まりが低いといわれている。

キッシュグラファイトの精製法の改善については粉砕法^{4,5)}、フラックスによる洗浄法⁶⁾などが報告されている。

今回の研究から黒鉛と不純物の粒度が大きく違うことが分かった。これから分級処理が黒鉛の精製に有効と考えられる。KGの正確な純度は分からないが、実際にKGを篩処理した結果、約60%が75 μ m以下で、X線回折線の強度から大部分は不純物（黒鉛1%以下）であった。最初に分級処理で小粒子を除去することにより、歩留まりが高く、効率的な不純物除去ができよう。これにより、精製工程の簡略化が期待できる。また、精製した製品（比較的粒度が大きい物）についても、分級による微粒子除去が有効だと考えられ、さらなる高純度化が見込める。不純物の場所についても大部分は分離しており、層間にあるものは見出せなかったため、表面の洗浄で十分と思われる。ただし、黒鉛は水と濡れないので、表面に付着したスラグまたは酸化鉄の不純物が酸に接触し易くするため、界面活性剤の添加、衝撃による剥離等の工夫が必要であろう。

4.3 キッシュグラファイトの用途

XRD解析により、キッシュグラファイトは最高

級の天然黒鉛に匹敵する結晶性を有していることが明らかになった。したがって、夾雑不純物を十分除去すれば天然りん状黒鉛と同等の用途として高温潤滑材、高負荷カーボンブラシ、リチウムイオン二次電池の陽極材料等に適用できる可能性がある。また、高結晶性・高配向性を利用した中性子線フィルター⁷⁾やX線モノクロメーター⁷⁾の高性能化も魅力ある適用先である。

しかし、カーボンブラシのように成形体にする場合には、微粉碎後の粉末形状が図3(d)のように凹凸が多い構造なので、高密度化するためには工夫を要すると予想される。一方、微粉碎後に粉末として使用する用途には適合していると考えられる。

5. 結論

キッシュグラファイトのより高度な用途への適用と精製工程改善の可能性探索を目的とし、XRD、SEM、EDXを用いて結晶性を評価し、構造、不純物について知見を得た。本研究の結果次のことが分かった。

- 1) 結晶性は、人造黒鉛より良く、高純度天然黒鉛に匹敵し、高度な用途に適用できる
- 2) 過度の粉砕は結晶性を悪化させる
- 3) 高純度化処理後も積層構造を保つ
- 4) 不純物の粒度は、黒鉛に比べ小さい
- 5) 製鉄、酸洗、粉砕各工程にて不純物が混入する。
- 6) 精製工程の簡略化には分級法の適用が有効と考えられる。また洗浄と分級処理を組み合わせることにより、さらなる高純度化が見込める。

文献

- 1) 日本学術振興会第117委員会；人造黒鉛の格子定数および結晶子の大きさ測定法，炭素，No.36 (1963)，pp.23-34.
- 2) 炭素材料学会編；新・炭素材料入門，リアライズ社 (1996)，pp.11.
- 3) 泰良知；キッシュグラファイトの結晶性評価と不純物解析，平成13年度秋田工業高等専門学校卒業論文 (2002).
- 4) L.J.Nicks, F.H.Nehl, and M.F.Chambers; Recovering Flake Graphite from Steel making Kish, JOM (1995)
- 5) Takahiko Ema, Akira Kitahara, and Masaji Kitamura; New Recovery Process of Kish

黒鉛材料としてみたキッシュグラファイトのキャラクタリゼーション

- Graphite, Proc. Intern. Symp. on Carbon, (1990), pp.550-553.
- 6) 井上 亮, 水渡英昭; フラックスによるキッシュ・グラファイトの高純度化, 選研彙報, 第44卷 (1988), pp.214-221.
- 7) 炭素材料学会編; 新・炭素材料入門, リアライズ社 (1996).