

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 27日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656480

研究課題名（和文） 高密結晶型オニオンタイプグラファイトの高速創製

研究課題名（英文） High-speed Production of High-Density Onion Type Graphite Crystal

研究代表者

宮原 広郁 (HIROFUMI MIYAHARA)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：90264069

研究成果の概要（和文）：

本研究では熔融状態の Fe 合金から結晶性の高いグラファイト晶出させ、高速度でかつ安価に生産できるプロセスの構築を試みた。純 Fe 金属と低純度炭素を用い、アルミナ製ルツボに充填した後、Ar 雰囲気の高周波溶解炉において過剰度を制御し、Fe-C 平衡状態図における過飽和度と熔融状態-結晶生成温度差の関係から推定できるグラファイトを結晶化できた。さらに Mg を含む球状化材により黒鉛を小型の球状グラファイトへ変化できた。

研究成果の概要（英文）：

In this research, we have tried to crystalize the graphite from Fe alloy of the molten state, and evaluated the process producible cheaply at high speed. A pure Fe metal as a base material and low purity carbon block as materials of graphite have filled up in a crucible made from alumina, and melted in the high frequency furnace at Ar atmosphere. Graphite was made by controlling the holding temperature, the cooling from a molten sample to below the liquidus line and the degree of super saturation in a Fe-C phase equilibrium diagram. Then, the small spherical graphite can be obtained in the melting Fe with the additives containing Mg.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：グラファイト、共晶、晶出、過飽和度、過冷度

1. 研究開始当初の背景

グラファイトは炭素で構成される素材の中で比較的安価にもかかわらず、軽量、高硬度、高ヤング率、高熱伝導特性、高電気伝導特性等の特徴を有することからその利用価値は極めて大きい。しかし、安価なグラファイトは多くの不純物を含むだけでなく結晶化率が低く、機械的性質及び機能性が低下さ

せる。近年の材料に対する期待は輸送機器の軽量化のみならず、構造的及び機能性を低価格で実現させることが条件となっている。高い結晶化率を有するオニオンタイプのグラファイトは、グラファイト自身が有する高硬度と高熱伝導特性と形状による強度により耐熱・耐摩耗複合材料としての応用が、また軽量性、電気的特性、熱伝導性が要求される

輸送電気機器の素材としてその応用が期待される。

結晶の成長方法には原料を気体から生成させるものと液体中で行うものがあるが、液相法は気相法と比較して液相内での結晶成長速度は極めて大きく、時間及び製造コストを著しく低減させられる特徴を有する。しかしながら高いグラファイトの結晶化と製造コストの大幅な低減を実現させるためには、融液からの結晶化プロセスを最適化する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では原料として Fe 合金及び黒鉛を用いて、種々の異質核生成及び液相内における結晶成長条件を最適化して高い結晶密度を有するグラファイトを生成させることを目的とした。さらに等方位結晶を有する球状・オニオン形状のグラファイトを結晶化させる技術を確認することを目標とした。

まず純 Fe 金属とグラファイトの原料として低純度炭素ペレットを用い、溶解炉でグラファイトの生成条件の最適化を図る。続いて母材としては Fe-Si 合金を、グラファイト原料には炭素ペレットを用い、高純度 Ar 雰囲気内においてグラファイトを生成させ、グラファイト形状のオニオンタイプへの変化を試みた。種々の異質核生成物質及び球状化物質を添加し、球状・オニオン形状グラファイト生成に及ぼす影響を系統的かつ綿密に調査し、高結晶化グラファイトの生成に関する基礎的指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

表 1 に各行程における選択枝及び問題点についてまとめた。「①溶解法」としては、電気抵抗炉、高～低周波炉、赤外線加熱炉など炉の種類を選定し、その構造に応じた温度条件（最高温度、保持温度）、雰囲気（大気、真空、不活性ガス (Ar, N₂, CO₂) を選定する必要がある。Si, Ni, Al 等は黒鉛化推進元素であるので、元素添加を考えた組織設計も必要である。続いて得られた「②黒鉛の分離方法」として攪拌（電気・電磁力を利用するもの、物理的攪拌によるもの）による促進が考えられる。しかし電磁気を利用する方法では、設備が複雑になることや、物理的攪拌を利用する方法では、羽の形状、ルツボとのクリアランス、回転速度等、プロセスの最適化が必要となるなどの問題点が生ずる。よりミクロ的視野からガスによる攪拌・分離が考えられるが、この場合も熔融鉄内のグラファイトを効率良く移動させる気泡形状、ガス流量・種類、及び浮力の影響を解析しておく必要がある。「③回収方法」はグラファイトを網状の器具ですくい取る方法、濡れ性等を利用して長繊維により絡み取る方法、さらに、最表層

部のみ凝固させて鉄と同時に回収する方法などが考えられる。いずれの方法でも適切な素材の種類、形状を選定する必要がある。気体を利用する方法として、吸引法及びガス吹きつけ法も考えられる。グラファイトが熔融鉄表面から分離している場合は気体による分離除去も可能と思われるが、装置の構造、ガス圧力、ガス吸引力、粉体流動計算等により最適条件をより選定出来るものと思われる。なお、連続操業を考慮するにあいは、溶媒となる「④熔融鉄の循環」も考慮する必要がある。回収に伴い原料の補充も重要となる。操業中に天然黒鉛を添加する場合は、粉末状だと反応性が高く、溶湯内部に投入する前に溶湯表面で燃焼する恐れもあり、その添加に工夫が必要となる。一方では操業に伴いルツボ表面も浸食されるので、補修しやすい構造にしておく必要がある。最後に、得られた「⑤KG の評価法」を確認しておく必要がある。KG のグラファイトとしての結晶化度は品質を支配する最も重要なパラメータであるが、その他に学術的にも操業的にも、反応時間・反応効率、流体制御、操業時間、回収効率、操業温度、メンテナンス等を事前に見積もっておく必要がある。

表 1 グラファイト生成プロセスにおける最適化すべき条件

①溶解	②分離	③回収
<ul style="list-style-type: none"> ◇炉の種類 <ul style="list-style-type: none"> ・電気抵抗炉 ・高周波炉 ・低周波炉 ・赤外線加熱炉 ◇温度 <ul style="list-style-type: none"> ・最高温度 ・保持温度 ◇時間 <ul style="list-style-type: none"> ・加熱時間 ・冷却時間 ◇雰囲気 <ul style="list-style-type: none"> ・大気 ・真空 ・不活性ガス (Ar) ・不活性ガス (N₂) ・CO₂ ◇攪拌 <ul style="list-style-type: none"> ・電氣的攪拌 ・物理攪拌 ◇元素添加 <ul style="list-style-type: none"> ・Si ・Al 	<ul style="list-style-type: none"> ◇攪拌 (電氣的) <ul style="list-style-type: none"> ・電力 ・磁力 ・形状 ・湯面形状計算 ◇攪拌 (物理的) <ul style="list-style-type: none"> ・羽の形状 ・ルツボとのクリアランス ・回転速度 ・材質 ・温度 ・湯面形状計算 ◇攪拌 (ガス) <ul style="list-style-type: none"> ・気泡の大きさ ・流量 ・種類 ・浮力計算 ◇表面被膜除去 (化学的・元素添加) <ul style="list-style-type: none"> ・元素 ・添加量 ・表面張力計算 ◇表面被膜除去 (物理的) <ul style="list-style-type: none"> ・素材 ・形状 ・温度 ・圧力 	<ul style="list-style-type: none"> ◇物理的 (網ですくう) (フィルター利用) <ul style="list-style-type: none"> ・素材 (セラミックスの種類) ・メッシュサイズ ・構造 (装置) ◇物理的 (一本釣り) <ul style="list-style-type: none"> ・素材 ・構造 (装置) ◇凝固させる <ul style="list-style-type: none"> ・温度 ・素材 ・構造 (装置) ◇後処理 <ul style="list-style-type: none"> ・吸引 ・吸引力 ・構造 (装置) ・粉体流動計算 ◇ガス吹き付け <ul style="list-style-type: none"> ・パイプ径 ・圧力 ・粉体流動計算 ・素材 ・構造 (装置)
		<ul style="list-style-type: none"> ⑤工業的評価 <ul style="list-style-type: none"> ◇質 <ul style="list-style-type: none"> ・粒子径 ・結晶化度 ・不純物 ・高品質化 ◇時間 <ul style="list-style-type: none"> ・操業時間 ・時間短縮化 ◇量 <ul style="list-style-type: none"> ・時間あたりの回収量 ・増量化 ◇温度 <ul style="list-style-type: none"> ・操業温度 ・低温度化 ◇コスト <ul style="list-style-type: none"> ・素材の低価格化 ・Fe内不純物濃度 ◇メンテナンス <ul style="list-style-type: none"> ・部品の交換し易さ ・部品の値段 ・部品の寿命 ・安全性
④溶湯のリサイクル	⑤学術的評価	
<ul style="list-style-type: none"> ◇Fe補充 <ul style="list-style-type: none"> ・添加時期 ・濃度 ・溶解時間 ◇C補充 <ul style="list-style-type: none"> ・添加時期 ・溶解時間 ◇ルツボ修理 	<ul style="list-style-type: none"> ◇反応制御 <ul style="list-style-type: none"> ・時間 ・温度 ・質量変化 ◇対流 (液体) <ul style="list-style-type: none"> ・流動解析 ・回転流動解析 ◇対流 (気体) <ul style="list-style-type: none"> ・気流中粉体解析 	

図1に実験装置の概略図を示す。装置は高周波炉を選定したが、本装置はチャンバー、制御系、ガス置換系等から構成されている。黒鉛は高温においては雰囲気中に左右され、容易に反応するので、雰囲気についても十分注意を払う必要があり、本実験では Ar 雰囲気を採用した。

実験は、まず黒鉛ルツボに Fe-5.0mass% になるように電解鉄、加炭材を配合・設置し、高周波溶解装置の中心に設置した。続いてロータリーポンプでチャンバー内を数 Pa の真空雰囲気まで十分排気した後、Ar を充填させた。高周波電源装置を 4.5kHz (5kW) に設定して 20min 予熱した後、1kW ずつ 5~10min ごとに上昇させ、8kW まで上昇させて 5min 保持してルツボ内の原料を溶解すると共に十分攪拌させた。続いて 5.5~6.0kW まで低下させて 10~20 保持することによりグラファイトを生成させた。放射温度計による测温、溶湯の攪拌、グラファイトの回収等目的に応じた処理を行った。

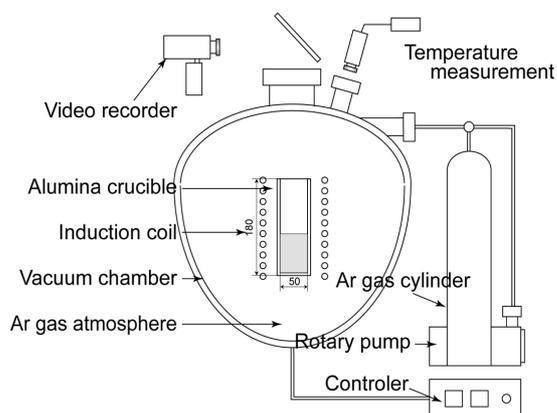


図1 高周波実験装置の概略図

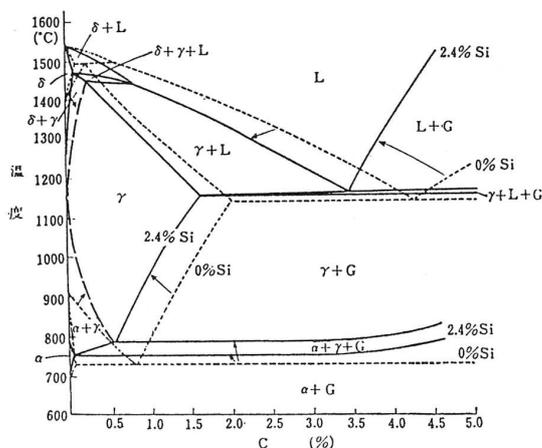


図2 Fe-C-2.4%Si 系状態図

続いて、図2に示す Fe-C-Si 状態図を基に、鉄、フェロシリコン及びマグネシウム(Mg)合金を所定の濃度に配合した後、図1に示す高周波誘導炉を用いて原料を溶解し、球状化剤を添加してオニオンタイプのグラファイトの生成を試みた。

実験終了後は試料を凝固させ、マイクロカッターにより切断し、エメリー紙、アルミナバフ及びダイヤモンドペーストにより鏡面仕上げをした後、腐食液を用いずに光学スキャナ及び光学顕微鏡を用いてグラファイトの形態及び分布について調査した。

4. 研究成果

(1) グラファイトの生成に及ぼすプロセス条件の影響

グラファイトの生成量が Fe-C 系平衡状態図に従うとすれば、C 濃度の増加がグラファイトの生成量を支配することが考えられる。また、実際の操業において長期的に C を供給し続けることが必要である。そこでまず高 C 濃度溶湯の作製法について調査した。高温保持中に Fe-C 合金溶湯にさらに黒鉛ブロックまたは 5mm 角程度の小さな黒鉛粒子に加工して加えた。このときブロックを上下に攪拌し、溶湯と黒鉛ブロックの接触性を向上させた。得られた、凝固後の試料の外観の一例を図3に示す。グラファイトは熔融後の保持温度の低下に伴い熔融鉄表面に浮上し、また内部に分布する黒鉛粒子と溶湯界面にも多くのグラファイトが確認された。従って、ブロック及び黒鉛粒子の添加がグラファイト晶出の効率を向上させているものと考えられた。

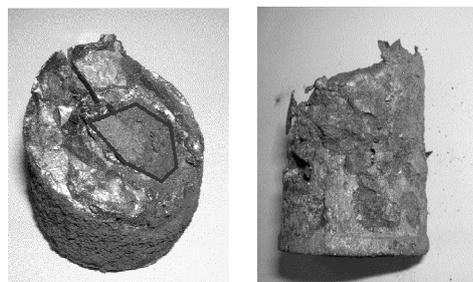


図3 ブロック添加試料の冷却後の外観

続いて黒鉛板を用いた攪拌を行い、グラファイトの浮上における影響について調査した。このとき試料表面温度が 1300°C 近傍であることから、黒鉛とステンレスから構成される羽根により攪拌し、対流を生じさせた。上下及び円周方向に手動により攪拌したところ、溶湯はややルツボ側部で盛り上がり、攪拌子が通過した後は清浄な溶湯表面が現れ、新たなグラファイトの生成が観察された。しかし、溶湯内部における黒鉛粒子/溶湯界面で生成されるグラファイトの浮上は観察されなかった。そこで、攪拌子の形状及び穴加

工によりグラファイトを効率的に上昇させる方法を見出した。この時、熔融鉄表面のグラファイトのみならず、溶湯内部で生成されるグラファイトの浮上にも効果が得られているように観察された。すなわち、ルツボ内径に近い黒鉛攪拌板が顕著な効果を示すと考えられた。

さらに、アルミナ保護管を用いて、Ar ガスを溶湯底部に吹き入れることにより溶湯の攪拌とグラファイトの分離・回収を試みた。外径6mm、内径4mm、長さ1mのHB保護管(A1203-SiO₂製)を通してArガスを吹き込み、溶湯を下部から上部へ向かって攪拌した。Arガスを吹き込む前は熔融鉄表面は静かに水平を保っていたが、Arガスを導入すると下部からのAr気泡のために熔融鉄表面は乱れ、さらに気泡は表面で破裂して、表層部のグラファイト膜を破碎した。その後、清浄な熔融鉄が露出した領域では直ちにグラファイト膜が形成された。ガス吹き込みの効果进行调查するために、Arガスを吹き込み中に凝固させた試料を作製した。縦断面組織の一例を図4に示す。追加した黒鉛粒のみならず黒鉛ルツボ内壁からもグラファイトが生成しており、粗大に成長したものもあり、黒鉛ブロック/熔融鉄界面もグラファイトの生成場所として有効であると考えられた。

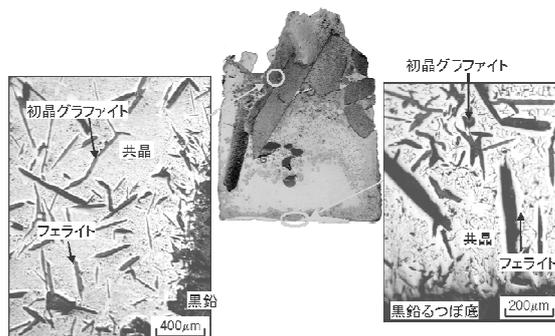


図4 黒鉛ブロック周辺のグラファイトの生成挙動

(2) グラファイトの形態に及ぼす合金元素の影響

Fe-C合金を溶解させ、状態図に基づく過飽和度及び過冷度を用いることによりグラファイトを得ることができた。続いてグラファイトの形態を合金元素の添加により制御することを試みた。

合金組成にはFe、Si及びCを重量比で100:3:4となるように配合し、図1で示した雰囲気調整型高周波炉においてAr雰囲気中で溶解した。さらに、あらかじめ雰囲気チャンバー内に設置した球状化剤を全質量の3mass%添加し、10~60s保持した。その後直ちに装置から取り出し、グラファイトの核生成を助長するためにMgを含む接種剤を添加し3~60s攪拌した。試料はそのまま凝固さ

せ、その内部のグラファイトの形態を観察した。鑄型形状は厚さ20mm、幅40mm及び長さ40mmとし、黒鉛の十分な溶解を達成させるために、Ar雰囲気への置換を黒鉛投入後(試料名:Gr→Ar)と投入前(試料名:Gr→Ar)と変化させて、その生成量を評価した。

図5に種々のプロセス条件で生成させたFe合金中のグラファイトの生成場所における、全グラファイト中のオニオンまたは球状へ変化したグラファイトの面積割合の一例を示した。いずれの条件でもMgを中心とする球状化剤の効果によりグラファイトの形態は球状へ変化した。最も高いもので60%以上が球状へと変化していた。しかし場所によっては10%程度と低く平均するとおよそ30%程度にとどまった。プロセスとしては原料である黒鉛を投入する手順についても、Ar雰囲気とするより真空雰囲気で行った方がより多くのグラファイトを得る結果となった。このことより黒鉛と熔融Fe合金界面の接触及び反応においては、その界面においてはできるだけ障害物を配置しない方が良いという指針が得られた。

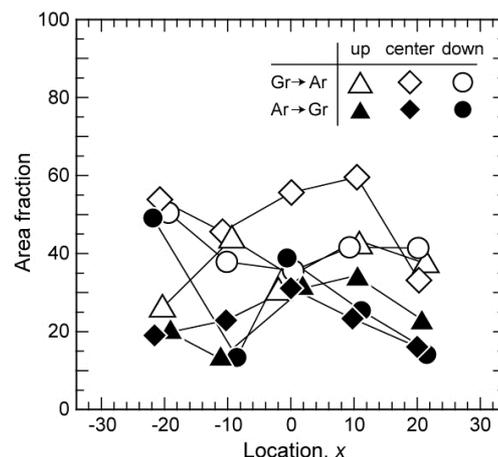


図5 オニオンタイプまたは粒状グラファイトの面積割合

さらに、図6に得られたグラファイトの粒子径の測定結果を示した。小さいもので10μm、大きいもので30μmのグラファイトが得られたが、Fe-C合金試料の場合と比較して、非常に小さいものであった。グラファイトの成長方位としてはC軸に垂直方向が最も早いとされているが、Fe-C合金の場合は優先成長方位に細長く成長し、十分大きなグラファイトが得られるが、球状タイプのものでは、C軸が中心から表皮の方向になるので、成長が極めて遅かったものと考えられる。しかしながら、過飽和度及び過冷度をさらに制御することにより、より粗大なグラファイトが得られるものと期待される。

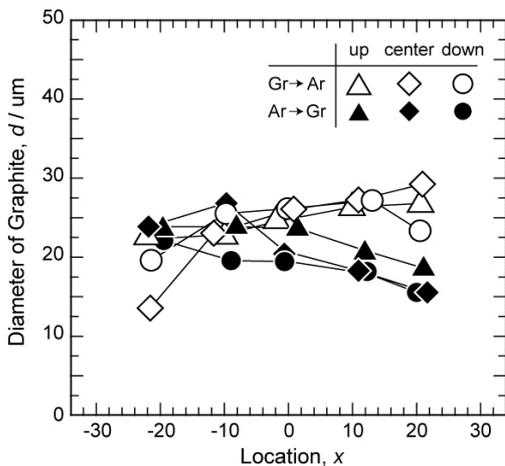


図6 オニオンタイプまたは粒状グラファイトの粒子直径

(2) 研究分担者

成田 一人 (NARITA ICHIHITO)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：50404017

(3) 総括

複合材料の強化材または電気特性素材としての利用を目的として液相法を利用してグラファイトを生成させる調査を行ったところ、以下の成果が得られた。(a) 黒鉛を十分溶解した溶鉄を 1200~1300°C 近傍で保持すると、溶融鉄表面及び内部でグラファイトを得ることができた。黒鉛粒子/溶融鉄界面で生成したグラファイトを回収するためには黒鉛ブロックによる攪拌及び Ar ガスによる吹き込みを行う必要がある。(b) Fe-Si-C 合金に球状化効果のある Mg を添加することにより、オニオンタイプまたは粒状タイプのグラファイトを生成することができた。グラファイトの大きさ及び量は雰囲気や温度に左右され、さらに結晶成長方位が C 軸が中心から表皮の方向になるので、成長時間や過飽和度をさらに制御する必要があると考えられた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) 山本昌宏, 成田一人, 宮原広郁, 遠心铸造した高炭素高合金铸铁ロールの凝固組織のフラクタル解析, 鉄と鋼, 査読有, 第 99 巻, 2013, 72-79.

[その他]

ホームページ等

<http://web3.zaiko.kyushu-u.ac.jp/www/m/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮原 広郁 (MIYAHARA HIROFUMI)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90264069