フェノール樹脂, $B(OH)_3$ 及び Al キレート化合物から得られた炭素/セラミックス複合材料の生成結晶相及び耐酸化性

上野 覚・于 景坤*・栢野康彦・三浦嘉也**

岡山県工業技術センター, 701-1296 岡山市芳賀 5301

*岡山セラミックス技術振興財団, 705-0021 備前市西片上 1406-18

**岡山大学環境理工学部環境物質工学科, 700-8530 岡山市津島中 2-1-1

Crystallization and Oxidation Resistance of Carbon/Ceramics Composites Prepared from Phenolic Resin, $B(OH)_3$ and Al Chelate Compound

Satoru UENO, Jingkun YU*, Yasuhiko KAYANO and Yoshinari MIURA**

Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, 5301, Haga, Okayama-shi 701-1296

*Okayama Ceramics Research Foundation, 1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi 705-0021

**Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Engineering, Okayama University, 2-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530

To improve the oxidation resistance of carbon, carbon/ceramics composites were prepared from phenolic resin, ethyl acetoacetate aluminum di-isopropylate (ALCH) and boric acid by carbonization at 1300°C, 1600°C and 1900°C. Attention was focused on the oxidation resistance and crystallization of the carbon/ceramics composites. The result showed that carbon/ceramics composites with 9 mass% of $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 1 : 1, 1 : 2$ and $0 : 1$ had an optimum oxidation resistance, when heated at 1600°C. Samples containing ALCH were also heated to 1900°C and crystallization of carbon was observed.

[Received May 6, 1998; Accepted August 10, 1998]

Key-words : Carbon/ceramics composites, Organic-inorganic composites, Oxidation resistance, Metal alkoxides, Al chelate compound, Boric acid, Crystallization

1. 緒 言

フェノール樹脂は、炭素含有耐火物の結合剤として広く用いられているが、この樹脂の炭化反応により得られる炭素は、結晶性が悪く耐酸化性があまり良くない。従来、炭素材料の耐酸化性を改善するには、炭素表面を耐酸化コーティング膜で覆う方法^{1)~3)}やピッチとの複合化⁴⁾等が検討されている。炭素表面を耐酸化コーティング膜で覆う方法では、例えば SiC , B_4C 等の炭化物を粒子の形で炭素材料に添加し、炭化物の酸化により SiO_2 - B_2O_3 系コーティング膜を形成させている。コーティング膜を形成するこれら金属酸化物を炭素中により均一に分散させれば炭素の耐酸化性がより向上すると考えられる。

著者らは以前レゾール、 $B(OH)_3$ 及び $Si(OC_2H_5)_4$ を用いて有機/無機複合材料を調製し、この材料の炭化により得られた炭素/セラミックス複合材料の耐酸化性を調べた。その結果、この方法で調製された炭素/セラミックス複合材料は耐酸化性が良好なことを報告している⁵⁾。 SiO_2 に比べ Al_2O_3 は炭素により還元されにくく、したがって炭素中で比較的安定と考えられる。しかし、 Al_2O_3 や Al_2O_3 - B_2O_3 系物質を系統的に変化させた炭素/セラミックス複合材料を調製し、耐酸化性について検討している研究はあまりない。

そこで本研究では炭素や金属酸化物の原料として、それぞれフェノール樹脂、 $B(OH)_3$ 及び Al キレート化合物を用いて、まず低温 (100°C 程度) で化学反応により有機/無機複合材料を調製し、この複合材料を 1300~1900°C で炭化し、Al と B 化合物を含有する炭素/セラミックス複合材料を調製した。この複合材料について加熱による結晶相の変化や耐酸化性等を調べた。

2. 実験方法

2.1 原料及び炭素/セラミックス複合材料の調製

原料のフェノール樹脂はレゾール (明和化成製, MB-5010) を用いた。 $B(OH)_3$ 、エタノールはいずれも和光純薬工業製の特級試薬をそのまま用いた。Al キレート化合物は、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート (ALCH, 川研ファインケミカル製) を用いた。有機/無機複合体の調製は前回と同様に行った⁵⁾。すなわち、この ALCH と $B(OH)_3$ を $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 1 : 0, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 0 : 1$ (質量比) の割合でエタノールに溶解した。レゾールへの金属酸化物の添加量は、金属酸化物量 9 mass%, レゾール量 91 mass% とした。この割合で均一なエタノール溶液を調製し、ロータリーエバポレーターで溶媒を取り除いた。その後乾燥器中で 107°C で 12h 熱処理を行い、レゾール/Al-B 複合材料の硬化を行った。この硬化体を、磁製するつば中で酸素ゲッターとなる活性炭の中に埋め込んで、600°C で 1h 予備熱処理を行い、その後雰囲気炉 (丸祥電気製, 角形カーボン炉 3030) を用いて Ar 雰囲気中で 1300, 1600, 1900°C で 2h 熱処理を行った。

2.2 炭素/セラミックス複合材料のキャラクタリゼーション

各熱処理温度で調製した炭素/セラミックス複合材料について Al, B 量の分析を行った。各試料を 1050°C の電気炉中で酸化処理し、 Na_2CO_3 及び B_2O_3 (Al_2O_3 測定の場合) を添加して溶解した。溶解物を冷却後、(1+1)HCl で溶解し、溶液中の Al, B 量を発光分光法 (ICP, セイコー電子工業製, SPS1200VR 型) で定量分析した。測定結果は、Al, B 量それぞれ Al_2O_3 , B_2O_3 に換算した。炭素/セラミックス複合材料の耐酸化性は、示差熱分析 (TG-DTA; 理学電機製, TAS-200) を用いて、 $1.66 \times 10^{-6} m^3 \cdot s^{-1}$ で空気を供給しながら $0.0833^\circ C \cdot s^{-1}$ で 30~1200°C の範囲で測定を行い、その評価は各試料が酸化により炭素が消失する温度 (酸化消失温度) やレゾール単味の酸化消失温度での各試料の残存率を測定し比較を行った。また、試料の熱処理により生成する結晶相の同定は、マックスイエンス

製, MXP3VA 型 X 線回折装置 (XRD) を用いて, 管電圧 40 kV, 管電流 20 mA, X 線源 0.154 nm の Cu K α により測定した。炭素/セラミックス複合材料の破断面の観察は, 走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-6400 型) を用いて加速電圧 15 kV で行った。

3. 結果及び考察

3.1 炭素/セラミックス複合材料の加熱変化

フェノール樹脂, B(OH) $_3$ 及び Al キレート化合物を用いて有機/無機複合材料を調製し, 1300~1900°C で熱処理を行い, 炭素/セラミックス複合材料を調製した。この複合材料について, 組成分析, XRD 等を行い組成, 結晶相の加熱変化を検討したが, その結果を以下に示す。

炭素/セラミックス複合材料中の B, Al 分析結果をそれぞれ B $_2$ O $_3$, Al $_2$ O $_3$ に換算し, 図 1, 図 2 に示す。炭素/セラミックス複合材料中の B $_2$ O $_3$ 量については, 1300~1900°C いずれの温度で熱処理しても, 添加 B(OH) $_3$ 量が増えるにつれて 0~7% まで漸次増加している。しかし, 1300, 1600°C 熱処理試料では複合体中の B $_2$ O $_3$ 量はほぼ同じであるが, 1900°C 熱処理試料では, 添加 B(OH) $_3$ 量が同じでも 0.5~1% 程度少なくなっている。B $_2$ O $_3$ は, 1100°C を超える高温では蒸気圧が高くなり昇華し始め, 揮散量は温度上昇とともに多くなる。本実験では 1300°C 以上で熱処理を行っているため, B $_2$ O $_3$ は揮散している

Fig. 1. B content in carbon/ceramics composites. Added amounts of B(OH) $_3$ =0, 3.02, 4.54, 6.05, 9.09 correspond to Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =1:0, 2:1, 1:1, 1:2, 0:1, respectively.

Fig. 2. Al content in carbon/ceramics composites. Added amounts of Al $_2$ O $_3$ =0, 3.02, 4.54, 6.05, 9.09 correspond to Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =0:1, 1:2, 1:1, 2:1, 1:0, respectively.

と考えられ, より高温の 1900°C で熱処理を行った試料では, B $_2$ O $_3$ の揮散量が更に多くなったものと考えられる。しかし, 1900°C で熱処理を行っても, 炭素/セラミックス複合材料に B $_2$ O $_3$ 量は, 例えば Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =0:1 では 6% 程度残存している。B $_2$ O $_3$ は揮発しやすいため, B 化合物がこのような高温下でも存在するためには, B $_2$ O $_3$ が炭素と反応し炭化物 (B $_4$ C) を生成しているか, 又は B $_2$ O $_3$ が B に還元され炭素中へ固溶していることなどが考えられる⁶⁾。いずれにしても, この実験のように原料を複合化させた場合, B 化合物は揮散しにくくなるものと考えられる。

一方, Al $_2$ O $_3$ 量については (図 2), 1300, 1600°C 熱処理試料では, Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =0:1 の 0% から Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =1:0 の Al $_2$ O $_3$ 量 13% と添加 Al $_2$ O $_3$ 量に応じて漸次増加している。しかし, 1900°C 熱処理を行うと, Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =1:2 では 0.3% 程度とほとんど Al $_2$ O $_3$ 量は認められず, 更に Al $_2$ O $_3$ を添加した Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =1:1 では, Al $_2$ O $_3$ 量は 3.3% となっているものの, Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =2:1 では 1.9%, Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =1:0 では, 0.3% と複合体中にほとんど Al 化合物は存在していなかった。高温下では Al $_2$ O $_3$ は炭素により還元されることが知られているが, これは 1900°C 熱処理により Al $_2$ O $_3$ と炭素が (1) 式と (2) 式のように反応し, Al や Al $_2$ O などの蒸気を生成し, 揮散したためと考えられる。Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =1:1, 2:1 試料では, それぞれ 3.3%, 1.9% の Al 化合物が認められたが, これは複合体中に B 化合物が存在することで, B 化合物と Al 化合物が反応し Al-B 化合物を生成する等により, 炭素との反応が抑制されたことなどが考えられる。

炭素/セラミックス複合材料の XRD 結果を図 3 に示す。レゾール/Al-B 複合材料を, 1300°C で熱処理しても, Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =0:1~1:0 のいずれの試料についても生成結晶相はほとんど認められない。1600°C で熱処理を行うと Al $_2$ O $_3$:

Fig. 3. XRD patterns of carbon/ceramics composites heated at various temperatures.

(A) Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =1:0, (B) Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =2:1, (C) Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =1:1, (D) Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =1:2, (E) Al $_2$ O $_3$:B(OH) $_3$ =0:1, (F) phenolic resin only.

B(OH)₃=0:1 の試料では炭素の結晶化による002回折線がわずかに認められた。更に1900°Cで熱処理を行うと Al₂O₃:B(OH)₃=1:0~0:1 のすべての試料で炭素の結晶化が認められた。このように Al₂O₃ など Al 化合物による回折ピークや、B₄C など B 化合物による回折ピークはいずれの試料でも認められず、炭素の結晶化による002回折ピークのみが認められた。Al₂O₃ の結晶化については、ALCH を加水分解後1200°Cで熱処理を行うと、通常 α -アルミナが生成するが、今回の実験条件では1300°C熱処理を行っても生成結晶相は認められなかった。これは炭素中に Al 化合物が良く分散されることで、炭素により Al₂O₃ の結晶化が阻害されたものと考えられる。また、B 化合物については、Al 化合物同様に炭素中に良く分散されていたことや B の炭素中への固溶などにより、結晶が生成しなかったものと考えられる。

次に ALCH と B(OH)₃ による炭素の結晶化への促進効果を検討するため、添加 Al₂O₃ 量と炭素の結晶化による002面の面間隔の関係を調べた。その結果を図4に示す。Al₂O₃:B(OH)₃=0:1~1:0 と Al₂O₃ 添加量が多くなるにつれて、002面のピーク位置が0.3422 nm, 0.3393 nm, 0.3396 nm, 0.3378 nm, 0.3376 nm と短距離側にシフトしており、天然黒鉛の0.3354 nm に近づいていた。このように、炭素の結晶化については B₂O₃ より Al₂O₃ の方がより有効であることが分かった。

Fig. 4. Changes of interlayer spacing, d_{002} , of carbon heated at 1900°C. Added amounts of Al₂O₃=0, 3.02, 4.54, 6.05, 9.09 correspond to Al₂O₃:B(OH)₃=0:1, 1:2, 1:1, 2:1, 1:0, respectively.

Fig. 5. Relationship between interlayer spacing, d_{002} , and vaporized Al content. Vaporized Al content was estimated from Al content of carbon/ceramics composites heated at 1600 and 1900°C.

次に、ALCH 添加による炭素の結晶化の要因について、図2より結晶化の程度は、1900°C熱処理による Al₂O₃ の減少量と関連しているものと考えられる。そこで蒸気化した Al 量と炭素の結晶化による002面の面間隔の関係を調べた。蒸気化した Al 量は以下の仮定の元に算出した。炭素/セラミックス複合材料を1600°C以上の温度で熱処理しても、この温度域では炭素の熱分解がほとんど終わり、炭素による重量減少が無視できるほどである、と仮定すると、1600°C熱処理試料と1900°C熱処理試料の Al₂O₃ 量の差は近似的に Al 蒸気量を表すと考えられる。そこで1600°Cの Al₂O₃ 量から1900°Cの Al₂O₃ 量を引いた値と d_{002} の関係を調べたが、その結果を図5に示す。Al 蒸気量が0~8.7%までは Al 蒸気量が多くなるにつれて、002面のピーク位置は0.3422~0.3378 nm まで漸次短距離側にシフトしており、天然黒鉛の0.3354 nm に近づいていた。しかし、Al 蒸気量が8.7%以上では002面のピーク位置は、0.3376 nm で短距離側へのシフトは認められなかった。これらのことから発生した Al 蒸気により、発生蒸気量が0~8.7%までは炭素の結晶化は促進されるものと考えられる。

炭素/セラミックス複合材料の SEM 写真を、1600, 1900°C熱処理を行った Al₂O₃:B(OH)₃=1:0, 1:1 及び 0:1 試料について図6に示す。1600°C熱処理試料の破断面は均一でガラス質と考えられる。しかし、ALCH を添加した試料を1900°Cの熱処理を行った試料については、0.2~1 μ m 程度の鱗片状の組織が認められる。これは、XRD 測定結果なども考慮して炭素のグラファイト化が進展しているものと考えられる。B(OH)₃ 添加の試料ではこのような鱗片状組織は明瞭には認められないが、これはグラファイト化の程度が低いためと考えられる。

フェノール樹脂の炭化反応については、フェノール樹脂が熱硬化性樹脂であり、この樹脂の加熱を行った場合、固相から液相を経由することなく炭素化するため、結晶化し難い難黒鉛化炭素が生成する。この難黒鉛化炭素のグラファイト化を行うために、従来は2800°C以上での熱処理や500 MPa 程度の加圧処理が行われている⁷⁾。今回のような実験条件でフェノール樹脂と Al キレート化合物との複合化を行うことで、1900°C程度の熱処理でもフェノール樹脂からの炭素が結晶化すること及び結晶化の程度は、発生した Al 蒸気量 (8.7%まで) に応じて進行することが分かった。この結晶化のメカニズムは以下のように考えられる。フェノール樹脂の加熱変化については、加熱に伴い樹脂は CO₂ 等の気体に分解しながら、非晶質炭素を生成する。この非晶質炭素は熱処理温度の上昇により、乱層構造としてグラファイト構造へと発展する⁷⁾と考えられている。本実験でも樹脂の熱分解により生じた非晶質炭素が、芳香族構造が配向し、平面に並ぶことで、1900°C程度の熱処理でもグラファイト構造が発達したと考えられる。このグラファイト化については従来、以下の四つの促進効果が検討されており、図7に各促進効果によるグラファイトの002面の XRD チャートを示す⁸⁾。

- (1) 非晶質炭素の溶解-黒鉛析出効果 (G 効果)
- (2) 炭化物の生成-分解効果 (T 効果)
- (3) 熱膨張による圧縮黒鉛化 (A 効果)
- (4) 化学反応によるひずみや欠陥の解消 (Tn 効果)

これら促進効果は大きくは反応時の触媒粒径によって分類することができ、G 効果、T 効果、A 効果、Tn 効果はそれぞれ粗粒子、微粒、気体、固溶体が関与しており、各促進効果の機構は次のように考えられている。

- (1) G 効果は、炭素中に触媒となる粗粒が添加された場

Fig. 6. SEM photographs of carbon/ceramics composites.

(A-1) Heated at 1600°C of $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{B}(\text{OH})_3 = 1 : 0$.

(A-2) Heated at 1600°C of $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{B}(\text{OH})_3 = 1 : 1$.

(A-3) Heated at 1600°C of $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{B}(\text{OH})_3 = 0 : 1$.

(B-1) Heated at 1900°C of $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{B}(\text{OH})_3 = 1 : 0$.

(B-2) Heated at 1900°C of $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{B}(\text{OH})_3 = 1 : 1$.

(B-3) Heated at 1900°C of $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{B}(\text{OH})_3 = 0 : 1$.

Fig. 7. XRD patterns of carbons obtained from various types of catalytic crystallization.⁸⁾

合、このなかに非晶質炭素が溶解し、グラファイトが析出する効果であり、この002回折線は 26.5° に鋭く現れるピークと、それ以外の幅広いピークが重なった図形となる。

(2) T 効果は、一度高温反応で炭化物が生成し、この炭化物の分解から炭素がグラファイト化する効果であり、炭化物の分解により生成する炭素と考えられている。この002回折線は 26° に強く現れるピークと、それ以外の回折線とが重なった図形となる。

(3) A 効果は、炭素の熱処理により、架橋炭素が除去され結晶化が進行する。この効果ではグラファイト化は試料全体に均一に起こり、002回折線は幅が若干狭くなり、かつ高角度側に移行している。

(4) Tn 効果は、機構は十分に明らかにされていないが、発生気体により架橋結合が除去され A 効果に類似するといわれているが、002回折線が 26° に強く現れる特徴がある。

本実験では、粗粒、微粒の添加は行っておらず、また、炭化物 (Al_4C_3) は認められなかったこと及び(1)式のように Al 蒸気が発生すると考えられることなどから、A 効果及び Tn 効果により結晶化が起こる可能性が強いと思われる。実際のデータを見ると XRD 結果から、 1600°C 熱処理試料は 002 回折線がブロードであることから、A 効果が現れたものと考えられる。しかし、 1900°C 熱処理試料では、002 回折線が 26.4° に認められるため、粗粒の添加は行っていないが、G 効果が強く現れたものと考えられる。

Fig. 8. Disappearance temperature of carbon/ceramics composites by oxidation test.

Fig. 9. Residual ratio of carbon/ceramics composites by oxidation test.

3.2 炭素/セラミックス複合材料の耐酸化性

炭素/セラミックス複合材料の耐酸化性試験の結果について、酸化消失温度を図 8 に、また残存率を図 9 にそれぞれ示す。

$Al_2O_3 : B(OH)_3 = 1 : 0$ の試料では、 $1300 \sim 1900^\circ\text{C}$ のいずれの熱処理を行っても、酸化消失温度は 800°C 程度で、レゾールのみの場合 (940°C) より耐酸化性は劣っている。しかし、複合材料中に B 量が増加してくる $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 0 : 1$ の試料を、 $1300, 1600^\circ\text{C}$ で熱処理すると、酸化消失温度が $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ まで漸次上昇しており、耐酸化性は良好となっている。しかし、 1900°C 熱処理を行うと、 $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 1 : 0 \sim 1 : 2$ 試料では、酸化消失温度は約 850°C とほぼ一定となり、複合材料の耐酸化性は低下した。B 化合物単味の $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 0 : 1$ では酸化による消失温度が 1120°C と、 1300°C 熱処理試料と同程度であった。

一方、残存率 (図 9) は、 $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 1 : 0$ 試料では $1300 \sim 1900^\circ\text{C}$ のいずれの熱処理を行った場合でも、残存率は 0% と耐酸化性は劣っている。しかし、B 化合物が多くなる $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 2 : 1 \sim 1 : 2$ 試料では $1300, 1600^\circ\text{C}$ の熱処理を行うと、残存率は 45~80% と高くなり、耐酸化性は向上した。しかし、B 化合物単味の $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 0 : 1$ になると、残存率はそれぞれ 42% (1300°C)、68% (1600°C) と低下した。更に 1900°C 熱処理を行った場合、 $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 1 : 0 \sim 1 : 2$ までの試料では、残存率 0% と、耐酸化性は低下した。B 化合物単味の $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 0 : 1$ では 40% と 1300°C 熱処理試料と同程度であった。

このように耐酸化性については酸化消失温度と残存率の結果はほぼ同様の傾向を示し、 $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 1 : 1, 1 : 2, 0 : 1$ 試料を 1600°C で熱処理を行うと、例えば残存率では 60% を超え耐酸化性が良好となった。しかし、 1900°C 熱処理を行うと $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 1 : 0, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2$ では、例えば残存率は 0% となり、耐酸化性は低下した。 $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 0 : 1$ 試料では、 1300°C 熱処理試料と同程度であった。

酸化コーティング膜形成による炭素試料の耐酸化性の向上については、試料の表面部分から炭素が酸化されることで、試料内部にある Al 化合物、B 化合物が露出し、 Al_2O_3, B_2O_3 又は $Al_2O_3-B_2O_3$ コーティング層を形成すると考えられる。耐酸化コーティング層は酸素が透過しない特性、例えば欠陥などはないものが望ましい。本実験では、Al 単味の $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 1 : 0$ では $1300 \sim 1900^\circ\text{C}$ のいずれの熱処理温度でも耐酸化性は劣っており、B 化合物が増加してくる $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 2 : 1 \sim 1 : 2$ を $1300, 1600^\circ\text{C}$ 熱処理すると、耐酸化性は向上していた。これは、Al 単味では、 Al_2O_3 膜が形成されることになるが、 Al_2O_3 は融点が 2060°C と本実験の耐酸化条件に比べて高いため、亀裂が少なく酸素の遮断に有効な耐酸化コーティング膜が形成され難かったものと考えられる。しかし、 Al_2O_3 に対して B 化合物が増加すると、 B_2O_3 融液が Al_2O_3 の間隙を埋めることや、 Al_2O_3 と B_2O_3 が低融点化合物を作るなどで、亀裂のない耐酸化コーティング膜が形成されやすくなるため、耐酸化性が向上したものと考えられる。本実験の酸化条件は 1200°C までの比較的低温であったため、粘性の低い B_2O_3 が耐酸化コーティング膜として有効であったものと考えられる。また 1900°C 熱処理試料が 1600°C 熱処理試料より耐酸化性が劣っているのは、 B_2O_3 が B に還元され、グラファイト中に固溶したことなどが考えられるが、詳しくは今後の課題である。

また、 1900°C の熱処理を行った炭素/セラミックス複合材料では炭素が結晶化していたが、耐酸化性については炭素のあまり結晶化していない 1600°C 熱処理試料の方が良好であった。

これらのことから炭素の耐酸化性は、炭素の結晶化を行う方法よりも、耐酸化コーティング層の形成による方法がより効果的であると考えられる。

4. ま と め

炭素や金属酸化物の原料として、それぞれフェノール樹脂と $B(OH)_3$ 及び Al キレート化合物を用いて有機/無機複合材料を調製した。この材料を Ar 雰囲気中1300~1900°Cで炭化を行い、得られた炭素/セラミックス複合材料について生成結晶相、耐酸化性等を検討した。その結果、以下のことが分かった。

(1) フェノール樹脂と $B(OH)_3$ 及び Al キレート化合物を原料に用いて1600°Cまでの熱処理を行うことで、 $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 1 : 0 \sim 0 : 1$ まで変化した炭素/セラミックス複合材料を調製することができた。

(2) 炭素/セラミックス複合材料の耐酸化性については、1600°Cで熱処理を行った $Al_2O_3 : B(OH)_3 = 1 : 1, 1 : 2, 0 : 1$ 試料は、レゾール単味からの炭素に比べ、酸化消失温度及び残存率が高く、耐酸化性の良好な炭素/セラミックス複合材料を調製することができた。

(3) Al キレート化合物を含有した有機/無機複合材料を、1900°Cで熱処理した炭素/セラミックス複合材料では、炭素の結晶化が促進された。この促進効果は $B(OH)_3$ 添加よりも効

果的であった。

(4) 炭素材料の耐酸化性向上の方法として、炭素の結晶化による方法より、耐酸化コーティング膜形成による方法の方が効果的と考えられた。

謝 辞 炭素/セラミックス複合材料の化学分析において御指導頂いた岡山セラミックス技術振興財団の三橋 久副所長に感謝致します。また、本実験を行うに当たり御協力頂いた第一耐火煉瓦株式会社の小西良平氏、柴田告芳氏及び株式会社ヨータイの鶴飼 淳氏に感謝致します。

文 献

- 1) 小川一太郎, 山本義孝, 萩尾 剛, 吉田久良, 小林和夫, 窯協, 94, 409-14 (1986).
- 2) 山本 修, 笹本 忠, 稲垣道夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 165-69 (1994).
- 3) 星井進介, 小島 昭, 遠藤博久, 大谷杉郎, 佐藤 佐, 中井戸靖明, 長谷川良雄, 炭素, 1993, 29-36.
- 4) A. Yamaguchi and J. Yu, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 73-77 (1994).
- 5) 上野 覚, 亀田和幸, 于 景坤, 平櫛敬資, 三浦嘉也, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 688-92 (1998).
- 6) C. E. Lowell, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 142-44 (1967).
- 7) 船引恭平, 中村昌之, 釣谷雅明, 熱硬化性樹脂, 2, 36-51 (1981).
- 8) 大谷朝男, 炭素, 102, 118-31 (1980).