炭素複合材料の耐火性能と電磁波遮へい性能[†]

石 原 茂 久* 井 出 勇**
長 澤 長 八 郎*** 川 井 秀 一*

Fire Endurance and Electromagnetic Shielding Effectiveness of Carbon-Based Composites

by

Shigehisa ISHIHARA*, Isamu IDE**, Chohachiro NAGASAWA***
and Shuichi KAWAI*

Graphite and phenol-formaldehyde resin spheres (GPS) were used in the manufacture of fire resistive and electromagnetic shield composites. The effects of specific gravity, thickness and phenol-formaldehyde resin content of GPS on the fire resistivity and electromagnetic shield of composites were discussed. The carbonizing temperature of the composites relative to the fire resistive and electromagnetic shielding properties was also discussed. The fire resistivity was tested by a burn-through method, by cutting with an oxygen-acetylene torch and by an oxygen index method in accordance with the Japanese Industrial Standards (JIS) K 7201. The electromagnetic shielding property was tested by a DUAL chamber method in accordance with ASTM ES7-83. The fire resistive and electromagnetic shielding properties of the composites were improved by increasing the specific gravity and thickness of the GPS composites as well as increasing the carbonizing temperature, and reducing the phenol-formaldehyde resin content.

Key words: Carbon-based composite, Wood-carbon composite, Fire endurance, Electromagnetic shielding effectiveness, Graphite

1 は じ め に

高機能性木質複合材料の開発には木材の特性を活かし、軽量で熱的性質が木材に類似した複合素材の調製とその組合せが望まれる。

炭素材料は耐燃、耐火、耐酸化、耐熱衝撃、耐生物劣化にすぐれ、高い寸法安定性を有し、また熱や電気伝導性が高く、熱変形も少ないことなどから防・耐火材料複合素材としてすぐれた特性をもつ。このような炭素素材と木質との複合の試みとして、木炭、黒鉛などの炭素材料と木質パーティクルボードを積層した複合材料や各種の炭素材料を調製した。これらの材料に高い防・耐火性能やすぐれた寸法安定性のあることはすでに述べた^{1)~3)}。

本報では木材など有機質材料を熱変換によって炭化し炭素素材とする場合、炭素化、黒鉛化の過程で重要な示唆を与える天然黒鉛に注目し、これとフェノール・ホルムアルデヒド樹脂によって調製した複合ボードの難燃・耐火性能と電磁波遮へい性能を測定し、新し

い炭素複合材料としての可能性を検討した。

2 実 験

2・1 供試材料

B-stage のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂 (PF) から粒径 1~2000 μm の自硬化性顆粒体を調製し、この顆粒体表面に平均固定炭素量 99.5%、粒径 0.2~6 μm の天然鱗片状黒鉛を付着させた黒鉛・フェノール・ホルムアルデヒド樹脂自硬化性顆粒体 (GPS, リグナイト⁴⁾を得て、これを供試体とした。全乾黒鉛に対する全乾 PF の割合は 5, 10, 20, 30, 35 および 40% とした。GPS の PF の割合は、例えば PF 5% の場合 GPS-5 で表わした。比較のため前報²⁾で用いたスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) の鋸屑炭および GPS に供した PF により、それぞれの顆粒体を調製した。なお PF 顆粒体は LPS で表わした。また、酸素・アセチレン Torch の熔断試験体として比重 8.0, 100×100×5~20 mm のステンレススチール (SUS304) を用いた。

[†] 本報を「高機能性木質炭素複合材料 (第 1 報)」(High functional carbon-based composites from charcoal of wood biomass, I) とする。
原稿受理 平成 4 年 5 月 7 日 Received May 7, 1992

* 正 会 員 京都大学木質科学研究所 〒611 宇治市五ヶ庄, Wood Res. Inst., Kyoto Univ., Gokanoshio, Uji, 611

** 正 会 員 リグナイト(株) 〒592 堺市築港新町, Lignyte Co. Ltd., Chikoushinmachi, Sakai, 592

*** 製品科学研究所 〒305 つくば市東, Industrial Products Res. Inst. Div. of Wood Mat. Sci., Agency of Industrial Sci. and Tech., Higashi, Tsukuba, 305

2・2 試験体の製造

所定量の GPS を 151×131 mm の金型に入れ, 成型寸法 151×131 mm, 設定厚さ 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 および 7.0, 設定比重 0.6, 0.8, 0.9, 1.0, 1.2, 1.4 および 1.8 として, 160°C , 20 kg/cm^2 , 10 分間で炭素ボードを熱圧成型した. なお, 酸素・アセチレントーチ熔断試験には設定厚さ 5.0, 10.0, 15.0, および 20.0 mm のボードを調製した. 成型前の GPS の含水率は 0.5~0.8% であった.

2・3 ボードの焼成炭化

GPS ボードの耐火性能および電磁波遮へい性能の向上をはかるため, ボードの結合剤である PF の焼成炭化を行った. 焼成は 2・2 節で調製された GPS ボードをコークスで覆い, 105°C , 8 時間の乾燥の後, 昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{分}$ で設定温度に到達させ, 設定温度に 4 時間保持して焼成炭化した. 冷却は自然放冷である. 設定温度は 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 および 1500°C である. なお, 100°C および 200°C の温度で同様の熱処理を施した.

2・4 燃焼試験

ボードの難燃性能および耐火性能を測定するために以下の 3 つの燃焼試験を行った.

2・4・1 難燃性能試験 ボードから $150 \times 5 \times 5$ mm の寸法に切出した試験体を用い, JIS K 7201「酸素指数法による高分子材料の試験方法」²⁾によって測定した. 試験装置は(株)東洋製機製作所製のキヤンドル法燃焼試験機(タイプ S)を用いたが, 本実験においては流量調製の関係から信頼できる測定上限 OI が 72 であったことから上限の OI は 72 とした.

2・4・2 耐火性能試験 火災貫通試験および酸素・アセチレントーチ熔断試験によって耐火性能を評価した.

(1) 火災貫通試験

^{1), 2)} 前報と同様である. 試験体は所定の厚さをもつ 100×100 mm の形状のボードを用いた.

(2) 酸素・アセチレントーチ熔断試験

田中式 A 号切断器 112 (火口 2) によって長さ 200 mm の高速火炎 (トーチ) を作り, 切断器先端から 150 mm の位置に所定の厚さの 100×100 mm の試験体を固定し, 試験体の中央部を熔断し, その熔断速度を求めた. トーチの温度は熔断部分において $2750 \sim 3000^\circ\text{C}$ であるように調整した. この時の酸素およびアセチレンの圧力はそれぞれ 6.0 kg/cm^2 および 0.5 kg/cm^2 であった.

2・5 電磁波遮へい性能の測定

ASTM E83 に準拠する DUAL Chamber 法 (近接電界)^{5)~8)}によって測定した. 供試体は所定の厚さをも

つ 150×75 mm の形状のものを用いた.

3 結果と考察

3・1 難燃性能および耐火性能

3・1・1 難燃性能 各種の炭素ボードの酸素指数 (OI) とボードの比重との関係を Fig. 1 に示した. OI は所定の条件下において材料が燃焼を持続するに必要な酸素と窒素の混合気の容量パーセントで表わされる最低酸素濃度の値であり, この値が大きい程難燃性能は高いことになる. この図に示したボードの PF の割合は GPS-20, LPS を除いていずれも 35% であり, GPS-20 の PF は 20%, LPS のそれはほぼ 100% である. ここに示したボードはいずれも 30 以上の OI であり, 自己消炎性高分子材料の 22~23, 難燃性高分子材料の 27~28¹⁶⁾を凌駕する高い難燃性能をもつ. とくに, 黒鉛系ボードの OI は 40 以上であってさらに高度の難燃性能を示す. 既報における炭素材料表層積層パーティクルボードの高い耐着火性, 耐遮炎性, 耐火性や火炎下における高い抗クリープ破壊性などの性能発現にこの炭素材料の難燃性能が寄与しているものと考えられる. 黒鉛系ボードの難燃性能は比重の増加に従って向上しており, ボードの高密度化が酸素の供給を阻害しているものと判断される.

黒鉛系ボードの燃焼に寄与する主たる成分は PF と考えられ, 低比重側では高 PF 比の GPS-40 の OI が低 PF 比の GPS-20 のそれに比べて低く, PF の

Fig. 1. Relationship between oxygen index and specific gravity of carbon-based boards and phenol-formaldehyde resin plate.

Legend: ●: GPS-20, ○: GPS-35,
△: crystalline graphite,
▲: sawdust charcoal of sugi*,
□: phenol-formaldehyde resin (LPS) plate**
* 40% PF content.
** 100% PF content.

Fig. 2. Relationship between phenol-formaldehyde resin content of graphite-based boards and oxygen index at 1.60 specific gravity.

Fig. 3. Relationship between oxygen index and carbonized temperatures of graphite-based board and PF resin plate at 1.60 specific gravity.

燃焼への寄与が認められるが、高比重側ではその相違が顕著でなく、これらのボードでは高密度化による酸素遮断が燃焼抑制に有効であることを示している。一方、Fig. 2 の黒鉛系ボードの OI が示すように、高比重ボードであっても低 PF 比が燃焼抑制に有利であることも事実である。

炭素系ボードは成板後、焼成炭化することによってその物性を制御することができ、Fig. 3 に示すように焼成炭温度を上昇させることによって OI を向上させることができる。これは、ボードの結合剤である PF が難黒鉛化材料であっても 650°C 近傍の温度域から炭素前駆体の状態に変換し、徐々に黒鉛化していることによるものと考えられ、LPS 板の OI 変化からもこのことが伺える。以上のことから、本研究における黒鉛系ボードは PF 比の低減と高温の焼成炭化によって耐燃性を向上させ得ることが確認された。

3・1・2 耐火性能 木造建築物火災の最盛期における最高温度と熱気流を想定した約 1300°C の高速火炎をボードに噴射し、厚さ約 3 mm の GPS ボードの

Fig. 4. Effect of PF resin content (%) on time to burn-through of GPS boards with av. thickness of 3 mm at various specific gravity.

Legend: Δ : 10% (GPS-10), $\circ$: 20% (GPS-20), $\bullet$: 40% (GPS-40).

火炎貫通時間と比重との関係を PF 比を変化させて検討した結果が Fig. 4 である。これによると比重 0.6 ~ 0.8 のボードでは大約 1 分間で火炎貫通をみるが、比重 0.9 以上のボードではき裂の発生もなく、2 時間の火炎噴射に耐える。本実験では火炎噴射時間を最高 2 時間と設定したため、これらのボードでは 2 時間以上の耐火炎貫通性能を有するものと判断される。念のため PF 比 10%、比重 1.4、厚さ 3 mm の GPS ボードの 24 時間の火炎噴射を施したが、火炎貫通は認められず、このボードにきわめて高い耐火炎貫通性能のあることが認められた。これらのボードにはき裂の発生もないことから耐熱衝撃性能も高いものと予測される。PF 比についてみると比重 1.9 の GPS-40 ボードの裏面の一部に赤熱に続いて灰化が発生し、わずかな火炎貫通が認められ、PF 比 40% 以上で、比重 0.8 未満と 1.9 以上では十分な耐火性能は得られなかった。GPS ボードの高耐火性能発現の根拠は黒鉛の高耐酸化性、不燃性がその一つとして考えられるが、これらのボードの熱伝導率が面に平行方向と垂直方向では顕著な相違をみせ、これにもとづく熱伝達の相違と GPS ボードの黒鉛の並列構造も高耐火性能発現に寄与しているものと考えられる。

パーティクルボードの表面に GPS を撒布・熱圧成型する場合、GPS 層の厚さは耐火性能に重要な影響を及ぼす^{1), 3), 11)}。GPS-40 ボードの厚さが耐火炎貫通性能にどのような影響を及ぼすかを示したのが Fig. 5 である。これによると、厚さが 1 mm のボードでは、比重 1.2 で 7 分 30 秒で最高の耐火炎貫通性能を示し、比重の増加によって性能が低下する。一方、3 mm 以上の厚さでは比重が 1.0 ~ 1.6 で 2 時間の高い耐火炎貫通性能を現わすが、厚さ 3 mm および 5 mm のボー

Fig. 5. Effect of board thickness (mm) on time to burn-through of GPS-40 boards at various specific gravity.

Legend; ▲: 1.0 mm thick, △: 3.0 mm thick,
●: 5.0 mm thick, ○: 7.0 mm thick.

ドで比重がそれぞれ 1.78 および 1.8 で火炎の貫通が認められた。PF 比 20% 以下で比重 1.0~1.8, 厚さ 1~7 mm の GPS ボードではき裂の発生や火炎の貫通はなかった。GPS の PF 比とボードの耐火性能との関係は上述の OI における PF 比とボードの難燃性能との関係とよい符合を示す。

3・1・3 耐酸素・アセチレン Torch 熔断性能
GPS ボード熔断試験の結果の一部を示すと次のようになる。厚さ 5 mm, 比重 1.5 の GPS-40 ボードの熔断速度は 0.3~0.6 mm/秒であり, 同厚で比重 8.0 のステンレススチール (SUS 304) 板のそれは 2.5~3.8 mm/秒であって, GPS-40 ボードは SUS 304 板に比べて 6~8 倍の高い耐熔断性能をもつ。SUS 304 板に比べて GPS-40 ボードの比重が 1/5 の軽量であることからその耐熔断性能がきわめてすぐれていることがわかる。この性能は GPS ボードの厚さの増加と PF 比の低減によってさらに向上した。木質との複合素材のみでなく, 新炭素複合素材としての可能性が示唆された。

3・2 電磁波遮へい性能

電磁波障害対策には導線を伝搬するノイズを阻止するフィルタ技術と電磁界を介して伝搬するノイズを阻止するシールド技術がある。シールド (遮へい) は, 電磁波のエネルギーを吸収あるいは反射させて表面からのエネルギー伝搬を抑制することにある。電磁波エネルギーの減衰の程度は遮へい効果 (S. E.: shielding effectiveness) として, 次式から求められ, その数値が大きい程遮へい効果は高い。

$$S. E. = 20 \log (E_0/E_s) \quad [\text{dB}]$$

ここに, E_0 は試験体をセットしない時の受信強度, E_s は試験体をセットした時の受信強度である。

周波数 10~1000 MHz における GPS-40 (厚さ約 2

Fig. 6. Effect of GPS-40 specific gravity on the electromagnetic shielding effectiveness.

Legend; A: 0.85 sp. g., 2.27 mm thick.
B: 1.23 sp. g., 2.00 mm thick.
C: 1.53 sp. g., 1.52 mm thick.

mm, 比重 0.85~1.53) の S. E. の測定結果を Fig. 6 に示す。電磁波ノイズに対する Federal Communications Commission (FCC) の規制基準では, A クラスの商用機よりも B クラスの家庭用機の方が厳しく規制されている。ノイズ対象となる 30~300 MHz における周波数の電磁波を 30 dB まで遮へいする効果があれば FCC の規制基準は満たされる。Fig. 6 からわかるように比重 0.85 以上の GPS-40 ボードはすべて FCC 規制基準をクリアしており, 遮へい性能は高比重のボード程向上していることが認められる。

ボードの厚さと遮へい効果の関係を比重 1.07~1.33 の GPS-5 ボードの測定結果で示したのが Fig. 7 である。これによると厚さの増加に従って遮へい効果は向上し, 厚さの増加によるエネルギー減衰のあることが認められる。また, Fig. 6 の試験体 C (厚さ 2.12 mm,

Fig. 7. Effect of GPS-5 board thickness (mm) on electromagnetic shielding effectiveness.

Legend; K: 1.08 sp. g., 1.27 mm thick.
L: 1.33 sp. g., 2.19 mm thick.
M: 1.18 sp. g., 3.31 mm thick.

比重 1.23) で示される GPS-40 の S. E. と Fig. 7 の L (厚さ 2.19 mm, 比重 1.32) で示される GPS-5 のそれを比べると後者の S. E. がすぐれており, PF 比が低い程遮へい性能は高い. 電磁波遮へいの原理は, 電磁波の遮へい体への入射により電流が流れ, これによって遮へい効果が生ずることであり,¹²⁾ GPS ボードの高 S. E. は黒鉛の高導電性と高密度化によるその一層の向上に加えて PF 比の低減がボードの導電性の向上を加速しており, 前報²⁾における GPS ボードの PF 比および比重と体積固有抵抗値の関係とよく符合している. 以上の結果から, 比重 0.8 以上, 厚さ 1.0 mm 以上の GPS 積層を施すことによってパーティクルボードの S. E. は FCC の要求基準を保証でき, 事実, GPS 層厚さ 0.8 mm, GPS 層比重 1.0 の GPS を積層した厚さ 20 mm, 比重 0.6 のパーティクルボード¹³⁾の電磁波遮へい性能は米国軍規格の基準をクリアする.¹⁴⁾ GPS の PF 比の低減が S. E. 向上につな

Fig. 8. Effect of carbonizing temperature of GPS-40 board on electromagnetic shielding effectiveness at 1.4 specific gravity and 3.0 mm thick.

Fig. 9. Effect of carbonizing temperature of GPS-40 board on electromagnetic shielding effectiveness at 1.4 specific gravity and 3.0 mm thick.

がることは上述の通りであるが, 結合剤である PF を炭化することによってボードの S. E. を向上させることができる. 厚さ 3.2 mm, 比重 1.4 の GPS-40 ボードを 300~1500°C において所定の温度で焼成炭化したボードのうち特徴的 S. E. を発現する焼成温度を Fig. 8 および Fig. 9 に示す. GPS ボードは焼成炭化処理を施さなくとも FCC 規格の基準を容易にクリアするが Fig. 8 および Fig. 9 によればボードの焼成炭化温度の上昇に従い S. E. は顕著に向上し, 結合剤である PF の炭素化, 黒鉛化によって導電性が著しく向上しているものと判断される. JIS G 3101 には電磁波遮へいの標準材料として厚さ 1.65 mm, 比重 7.8 の鉄 (Fe) 板を採用しているが, 本実験に供した GPS ボードの S. E. はすべて Fe 板のそれを凌駕し, GPS ボードに金属板同等あるいはそれよりすぐれたきわめて高い S. E. のあることが確認された. なお PF 単独の LPS 板では焼成炭化処理を施しても S. E. の向上は認められず 1200°C 処理であってもボードの S. E. は 20 dB に到達することがなかった.

4 おわりに

黒鉛とフェノール・ホルムアルデヒド樹脂 (PF) から自硬性顆粒体 (GPS) を調製し, それによって製造した GPS ボードの難燃・耐火性能と電磁波遮へい性能を検討した.

(1) GPS ボードの酸素指数は比重の増加と PF 比の低減によって顕著に向上し, 比重 1.0~1.6 の軽量でありながら測定限界を超える高度の難燃性能を示した. GPS ボードの耐火性能は火炎貫通および酸素・アセチレン Torch 熔断によって求めた. 比重, 厚さの増加と PF 比の低減によって無機系不燃材料およびステンレス鋼 (SUS 304) 同等あるいはそれ以上の耐火性能を発現した.

(2) GPS ボードの電磁波遮へい性能は比重 0.6 以上, 厚さ 0.8 mm 以上で ASTM Designation ES7-83 および FCC の要求基準を充たし, JIS G 3101-SS-41 の標準試料である鉄 (Fe) 板より高度の遮へい性能を示した. GPS ボードは焼成炭化処理によってさらにその遮へい性能の向上を示した.

以上から, GPS はパーティクルボードの積層素材のみでなく, 高度の難燃・耐火性と電磁波遮へい性をもつ新しい炭素複合素材としての可能性を示唆した.

本研究ではボードの調製にリグナイト(株)の高松淳久氏, 樋口尚登氏, 西川昌信氏にお世話になった. また, 本研究は平成 3 年度文部省科学研究費補助金試験研究 (課題番号 03556025) の一部として実施された. 記して謝意を表する.

(平成 2 年 4 月 3 日 第 40 回日本木材学会大会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 石原茂久, 川井秀一, 木材学会誌, **35**, 234 (1989).
- 2) 石原茂久, 川井秀一, 吉田弥寿郎, 高松淳久, 材料, **38**, 1085 (1989).
- 3) 川井秀一, 石原茂久, 吉田弥寿郎, 高松淳久, 材料, **38**, 758 (1989).
- 4) 特願 61-191083, 米国特許出願 561645, カナダ特許出願 2022548・2-1990・08・02・EC (指定国; ドイツ, 英国, フランス) 特許出願 90114671・2-1990・07・31.
- 5) ASTM Designation, ES7-83.
- 6) 針谷栄蔵, 右馬野雅弘, 電子通信学会技術研究報告書, EMCJ, 83 (1983).
- 7) 右馬野雅弘, 工業材料, **36**(4), 61 (1988).
- 8) 長澤長八郎, 熊谷八百三, 木材学会誌, **35**, 1092 (1989).
- 9) 炭素材料学会(編), “改訂炭素材料入門”, 第2, 3章 (1984) 炭素材料学会
- 10) 石原茂久, 井出 勇, 樋口尚登, 西川昌信, 第42回日本木材学会大会研究発表要旨集, 455 (1992) 名古屋
- 11) 井出 勇, 石原茂久, 川井秀一, 木材学会誌, **37**, 1026 (1991).
- 12) 長谷川 伸, 杉浦 行, 岡村万春夫, 黒沼 弘, “電磁波障害”, 第3章 (1991) 産業図書
- 13) MILITARY STANDARD ATTENUATION MEASUREMENTS FOR ENCLOSURES, ELECTROMAGNETIC SHIELDING, FOR ELECTRONIC TEST PURPOSES, METHOD OF MIL-STD-285
- 14) S. Kawai, S. Ishihara, I. Ide, Y. Yoshida and M. Nakajima, Proc. of the INTERNATIONAL TIMBER ENG. CONF., vol. 1, 74 (1990).
- 15) JIS G 3101-SS-41.
- 16) 西沢 仁, “ポリマーの難燃化”, 第7章 (1987) 大成社