算した銀コロイドの数は加熱によって増加することではなく、コロイドが球形に近く、大きさもそろっているため 420 m μ 付近の光学吸収の半値幅も極めて小さい。著者の観測した図 4 の (1) の銅コロイドの粒子は球形とは言えないが粒子の大きさは比較的そろっている。銅コロイドの原子価に関しては Close, Tillman⁸⁾,

Ram ら⁹⁾の原子状銅以外の生成物 (例えば Cu₂O) が存在するという説がある。著者の観測した CuO 1, Si 0.5 mol% 含有するガラスでは 570 m μ 付近に光学吸収が存在するガラス中にも微量の第二銅イオンの常磁性共鳴スペクトルが観測された。Cu⁰ コロイドによる常磁性共鳴吸収スペクトルは観測されなかった。

ガラス繊維-フェノール樹脂積層板の加熱による性質の変化^{*1}

(昭和 46 年 4 月 22 日 受理)

堀江 典郎^{*2}・今川 耕治^{*3}・藤村 譲^{*4}・大内 公耳^{*2}

目抜き平織りガラスクロスおよび朱子織りガラスクロス強化材とし、レゾール型フェノール樹脂をマトリックスとした積層板を炭化した場合の熱処理温度とその性質の関係を検討した。

焼成して得た炭化物について機械的性質 (曲げ強度, 引張強度, 圧縮強度および衝撃強度等), 物理的性質 (真比重, 見掛け比重, 気孔率), 熱的性質 (熱膨張係数, 熱伝導率), 電気抵抗, 摩擦係数・耐摩耗性, 耐酸化性, 耐薬品性等を測定した。

その結果 (1) 耐熱性が良好。(2) 機械的強度は一般の炭素製品に比して 2~3 倍となる。この原因を考察してみると, 焼成により, ガラス中の成分 (ケイ素, アルミニウム, カルシウム等) が相互拡散によりマトリックス中の炭素と反応し, 一種のカーバイド様構造になることによると考えられる。

1 緒 言

材料の複合化により単独の材料では得られない良い性質が得られるので, 現在多くの複合材料が開発・使用されている。その中でも最も一般的なものは繊維強化プラスチック (Fiber-glass reinforced plastics)^{*5} である。FRP は周知のように軽量でかつ機械的強度が大であること, 製造工程が比較的簡単であること, 電気絶縁性が大きいこと等々の優れた性質を有する。しかし一方で欠点としては, 耐熱温度の低いこと, 温度による性質変動が大きいこと, 耐薬品性が充分でないことなどが挙げられる。

これらのうち, 例えば耐熱性の向上に対して, Cray ら¹⁾ はポリイミド・ガラス布の積層板を提案した。

一方従来からある炭素・黒鉛製品は電極などに使用され, 技術的にも進歩しているが, 製造工程が複雑で焼成にも長時間を要する。また得られ生成物も機械的強度の点に問題がある。さらに高温における空気酸化にも弱い。

著者などは FRP および炭素製品の利点になるべくあわせもつ新材料の開発を試みた。炭化収率の高い熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂またはこれらにピッチ, コークス粉, 石炭粉, アスファルト粉またはカーボンブラックなどを混合したものをマトリックスとし, ガラス繊維を強化材とし, 普通の FRP の技術により成型し, 硬化させ, このものを空気を絶って焼成し製品を得る。得られた製品は耐熱性, 耐酸化性, 耐薬品性にすぐれ, 機械的強度

も比較的大きい^{2,3)}。この場合焼成温度が得られた炭化物の性質にどのような影響を与えるかは今後の材料としての用途開発上重要な問題である。本報文は目抜き平織りガラスクロスおよび朱子織りガラスクロス強化材とし, レゾール型フェノール樹脂をマトリックスとした積層板を炭化した場合の炭化温度とその性質の関係の検討を目的とする。

2 実 験

2.1 試 料

試料としては次の二種を用いた。(1) 目抜き平織りガラスクロス積層枚数 16 枚, 厚さ 4 mm, ガラス含有量 59.8%, 住友ベークライト株式会社製品。(2) 朱子織りガラスクロス積層板, 厚さ 8 mm, 積層枚数 39^{*6}。何れもフェノール樹脂単味の積層板である。

2.2 焼 成 方 法

これらの積層板を適当な大きさに切り, コークス粉中に埋め込み, マッフル炉で窒素を吹き込みながら, 室温~200°C は 300°C/hr, 300~1000°C は 8°C/hr で, また 1000°C 以上処理のときはアルゴン気流中で 10°C/min の加熱速度で 1600°C まで焼成した。本報文では熱処理温度は目抜き平織り積層板では 500, 700, 1000, 1200, 1400 および 1600°C の各種, 朱子織り積層板では 1000°C である。

2.3 測 定 方 法

2.3.1 機械的強度 インストロン社製のインストロン万能試験機 (TT-CM 型) を用いて曲げ試験 (ASTM-D 790-66), 引張

*1 本報文を「炭素-ガラス繊維複合材料の研究 (第 1 報)」とする。

*2 Michio HORIE, Koji OUCHI 工業技術院公害資源研究所: 川口市寿町 188.

*3 Koji IMAGAWA 工業技術院九州工業技術試験所: 鳥栖市宿町 (前公害資源研究所)。

*4 Yuzuru FUJIMURA 工業技術院東京工業試験所: 渋谷区本町 1-1-5.

*5 以下 FRP と略称する。

1) C. Cray, S. P. I. 25 th Anniversary Conference.

2) 大内公耳, 堀江典郎, 本田英昌, 第 22 回炭素材料研究発表会予稿集 (1969)。

3) 大内公耳, 工業技術院研究機関高分子研究成果発表会資料 (1970)。

*6 工業技術院製品科学研究所牧広氏より御提供を受けた。厚く謝意を表する。

試験 (ASTM-D 638-67 T) および圧縮試験 (ASTM-D 695-63 T) を行なった。また衝撃試験としてアイゾット試験 (ASTM-D 256-56) を行なった。強度試験条件は次の通りである。

1 曲げ試験

スパン 試料(1)で 50.8 mm, 試料(2)で 152.4 mm
クロスヘッドスピード 0.5 cm/min

試料 幅 試料(1)で 25 mm, 試料(2)で 12 mm

厚さ 試料(1)で 3.5~4 mm,

試料(2) 7.6~8 mm

2 引張試験

チャック間距離 試料(1) 25 mm, 試料(2) 50 mm

クロスヘッドスピード 0.5 cm/min

試料 幅 試料(1) 6 mm, 試料(2) 19 mm

厚さ 曲げ試験に同じ

3 圧縮試験

クロスヘッドスピード 1.0 mm/min

試料 幅 試料(2) 7.6~8 mm

厚さ 試料(2) 12.7 mm

4 アイゾット試験 (ノッチつき)

試料寸法 全長 65 mm, 厚み 試料(1) 3~4 mm

試料(2) 12.7 mm

荷重 28 kg-cm

2.3.2 真比重 (D), 見掛け比重 (d), 気孔率 (P) 真比重はメタノール置換法, 20°C で測定した。見掛け比重は寸法および重量から計算した。また気孔率は真比重と見掛け比重から次の式で計算した。

$$P = \frac{D-d}{D} \times 100(\%)$$

2.3.3 その他 熱膨張はライツ万能膨張計 UBD 型を用い, 100°C から 5°C/min の加熱速度で 400°C まで加熱したときの膨張係数を求めた。

熱伝導は英弘精機産業製の熱伝導率測定装置 (窯業用大型) を用い, guarded hot plate 法 (JIS-A 1413) により, 直径 25 mm の円板状に試料を切り取り, 表面をよく研磨して室温から 600°C まで測定した。

電気抵抗はケルビンダブルブリッジ法を用い, 室温で測定した。なお接触をよくするために端子は銀ペーストで固定した。

摩擦および摩耗は軟鋼製円筒状滑り面を持つリング型摩擦試験機⁴⁾を用い, 摩擦の時は滑り速度 30 cm/sec で荷重 5~50 kg/cm² に変えて測定し, 摩耗の時は滑り速度 30 cm/sec で荷重 10 kg/cm², 1000 m で測定した。

耐酸化性は試料約 5.5 g を切り取り, 円筒炉中で 400°C で空气中で加熱し, 所定時間ごとにとり出し, 重量減少を測定した。

耐薬品性については 6×4×10 mm の試料 (約 0.6 g) をとり, 各種の薬品 50 ml に入れ, 25°C では 24 時間, 沸点または所定温度では 1 時間加熱し, 後とり出し, 水洗・乾燥後秤量し, 重量変化を求めた。

3 実験結果

3.1 目抜き平織り積層板

目抜き平織り積層板について処理温度の影響を調べた結果は以

4) 松原 清, 機械ニュース, No. 3 (1969).

下のものである。

3.1.1 曲げ試験 測定結果を図 1 に示す。曲げ強度および歪は熱処理温度の増加につれて単調に減少するが, 曲げ弾性率は 700°C 前後より回復するのは注目すべき点である。1600°C になると強度が減少するのは後述するように β -シリコンカーバイドの生成による脆さと気孔率の増大によると考えられる。

3.1.2 引張試験 測定結果を図 2 に示す。総じて曲げ試験の結果と傾向は同じである。

図 1 曲げ試験

○: 曲げ強度, △: 曲げ歪み, □: 曲げ弾性率

図 2 引張試験

○: 引張強度, △: 引張伸び, □: 引張弾性率

3.1.3 アイゾット衝撃試験 測定結果を図 3 に示す。曲げ強度と同じように熱処理温度の増加につれて急減する。

3.1.4 加熱による寸法の変化 長さ方向, 幅方向, 厚さ方向のおおのについて測定した。結果を図 4 に示す。なお加熱速度が過大であると剥離および“そり”を生ずるのが時々見られた。試料内部の温度の均一性はできるだけ保たねばならない。

3.1.5 加熱による重量変化と樹脂分解率 結果を図 5 に示す。500°C までは重量減少が大きい。これは原料樹脂の熱分解のはげしい温度領域であるからである。1600°C では重量減少が再度急激になり, 多孔質になる。これは還元の間段階で生じた揮発性の SiO の消散による多孔質化およびカルシウム, アルミニウムなどの逸散によるものと思われる。

3.1.6 物理的性質 真比重, 見掛け比重, およびこの両者が

図3 アイゾット試験

図4 寸法変化率

○：長さ，△：幅，□：厚み

図5 重量変化率と樹脂分解率

○：重量変化率，□：樹脂分解率

らの計算による気孔率を検討した。その結果を図6に示す。

真比重は 1000°C までは温度の上昇とともに増大する。これは炭化による炭素比重の増大に原因がある⁵⁾。

見掛け比重は 500°C まで減少するが、700°C 付近より 1000°C

図6 物理的性質

○：真比重，△：見掛け比重，□：気孔率

にかけて増大する。これは真比重の増大に由来すると思われる。また 1000~1400°C で少し減少し、1600°C でさらに著しく減少する。これは重量減少の激化，多孔質化によると思われる。

3・1・7 電気抵抗 常温において測定した。原 FRP および 500°C 炭化物では抵抗がきわめて大きく、測定不能であった。500°C から 1000°C にかけては急激に減少し、以下温度とともに 1400°C までは多少減少する。これは有機物の炭化にともなう一般的傾向である⁶⁾。1600°C 焼成物で抵抗が増大するのはシリコンカーバイドの生成によるものと考えられる。

図7 電気抵抗

図8 耐酸化性 (400°C)

○：1000°C，×1200°C，△：1400°C，□：1600°C

5) 例えば，本田英昌，大内公耳，広瀬保男，日化，76，148 (1955)。

6) 本田英昌，大内公耳，豊田貞治，日化，76，368 (1955)。

3・1・8 耐酸化性 結果を図8に示す。1000°C 以上の焼成品について 400°C, 空气中で加熱し, 酸化減量を測定したが, 1400°C 以下と 1600°C では, はっきり差を生じた。耐酸化性は 1600°C 焼成物では向上が顕著である。

3・1・9 耐薬品性 各温度の焼成物を常温 (25°C) および加熱下に種々の薬品で処理し, その重量変化を測定した。その結果を表1に示す。

表 1 耐薬品性^{a)} [重量変化(%)^{b)}]

焼成温度(°C)	500	700	1000	1200	1400	1600
濃硝酸(25°C)	+4.2	+3.0	-1.1	+0.3	+0.1	-0.1
濃硫酸(25°C)	-3.0	+0.1	-0.7	-0.6	-0.1	-0.1
40%カセイソーダ(25°C)	-0.5	-0.6	-0.6	-0.6	-0.3	-0.3
濃塩酸(25°C)	-0.4	-0.6	-0.5	-0.9	-0.3	-0.2
臭素(25°C)	+11.7* ¹	+4.5	+3.6	+3.8	+0.4	+0.2
50%フッ化水素水(25°C)	-15.4* ²	-20.6* ²	-16.8* ²	-16.7* ²	-14.0* ²	-18.2* ²
濃硝酸(60°C)	+3.9	+2.9	-0.6	-0.7	-0.8	-0.3
2N硝酸(60°C)	+0.7	+1.9	+0.1	-0.6	-0.9	-0.3
濃硫酸(沸点)	—* ³	-0.9	-0.3	-0.1	-0.1	-0.1
2N硫酸(沸点)	-3.8	-3.8	-1.6	-2.0	-1.6	-0.6
濃塩酸(沸点)	-10.9	-13.2	-9.9	-10.7	-5.7	-0.9
2N塩酸(沸点)	-3.3	-1.4	-1.3	-1.0	-0.8	-0.1
85%リン酸(沸点)	-0.4	-0.1	-0.2	-0.2	-0.1	-0.1
50%フッ化水素水(沸点)	-37.0* ²	-39.1* ²	-39.6* ²	-37.6* ²	-45.1* ²	-26.5* ²
40%カセイソーダ(沸点)	-1.8	-2.8	-2.9	-2.5	-2.1	-1.0
10%カセイソーダ(沸点)	-0.3	-0.3	-0.1	-0.1	-0.1	-0.4
アンモニア水(沸点)	+0.1	-0.1	-0.2	-0.2	-0.1	-0.1
30%硫酸銅液(沸点)	-0.2	-0.3	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
ベンゼン(沸点)	+0.1	+0.2	+0.2	-0.1	-0.1	-0.1
アセトン(沸点)	+0.1	-0.1	+0.2	-0.1	-0.1	-0.1
メタノール(沸点)	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
キシリン(沸点)	+1.7	-0.1	-0.2	-0.2	-0.1	-0.1

a) 濃酸およびアンモニア水, 有機溶剤は市販品試薬一級をそのまま用いた。

b) 0.2% 以下は小数第2位切上げ, 他は小数第2位四捨五入。

*1 膨れる。

*2 粉末になる部分多い。

*3 バラバラになる。

一般に常温では 1000°C 以下の焼成物は少し腐食されるが, 1000°C 以上の焼成物は濃酸, 濃カセイアルカリにはほとんど浸されない。ただ濃フッ化水素水, 臭素には腐食される。

加熱下では 1000°C 以下の焼成物ではかなり腐食されるが, 1000°C 以上の焼成物では大部改善される。濃塩酸, 濃硫酸, および濃カセイアルカリには約 2% の重量減少が見られる。特に濃塩酸では著しい。アンモニア水, リン酸, 硝酸, 硫酸銅液, および通常の有機溶剤にはほとんど作用されない。また濃フッ化水素水には著しく作用される。

以上総じて 1000°C 以上の焼成物では, かなり耐薬品性が良く, 普通の工業材料の使用条件では十分使用可能と思われる。濃フッ化水素水には使用不能である。一般の炭素材料(不透黒鉛を含む)は強酸化性酸, 臭素, フッ素を除く大部分の化学薬品に耐性があり⁷⁾, 本製品はそれに類似しているといえる。

3・2 朱子織り積層板

以上のように比較的薄い積層板に対し 8 mm という比較的厚く, かつガラス布として強度の高い朱子織りを用いた時, どれだけ生成物の性質が向上するかを次に調べた。その結果は一括して表2に示す。表2には前項における平織り試料の 1000°C 焼成品の諸性質も比較のために併記した。

この試料では強度が各強度とも, 目抜き平織り積層板に比べてかなり大きくなっている。これはガラス布の種類の相違とともに, 気孔率が約 15% で緻密になっていることとガラス含有量の高い

表 2 朱子織り積層板の諸性質

試験項目	朱子織り	目抜き平織り	備考
真比重(メタノール 20°C)	2.42	2.44	
見掛け比重	2.04 (2.00)	1.72 (1.81)	
気孔率(%)	15.7	29.6	
焼成による収縮率(%)	5.0	3.8	
// 長さ(%)	4.4	3.1	
// 厚さ(%)	5.6	12.6	
// 重量変化(%)	12.1	24.0	
ガラス含量(%)	80.7 (71.0)	78.6 (59.8)	
曲げ強度(kg/mm ²)	6.66 (46.57)	4.14 (39.93)	積層に直角方向
曲げ弾性率(kg/mm ²)	3940 (2260)	1507 (1867)	積層に直角方向
引張強度(kg/mm ²)	3.23	2.30 (23.85)	積層に平行方向
引張弾性率(kg/mm ²)	4160	2118 (1439)	積層に平行方向
圧縮強度(kg/mm ²)	7.30		積層に平行方向
圧縮弾性率(kg/mm ²)	3760		積層に平行方向
アイゾット衝撃値	3.1		積層断面に直角方向
ノッチつき(kg-cm/cm ²)	3.9	3.1	積層に直角方向
ロックウェル硬度	55.20		L 値 1/4", 最大荷重 50 kg 最小荷重 10 kg
電気抵抗(Ω-cm)	0.15	0.10	積層に平行方向
熱膨張係数(×10 ⁻⁶ /°C)	5.7		100~400°C
熱伝導率(cal/cm・sec・°C)	1.75×10 ⁻⁴ 2.12×10 ⁻⁴ 2.86×10 ⁻⁴		21.0~248°C 29.8~446°C 44.8~597°C
摩擦係数	0.3 (0.5)		荷重 10 kg, 速度 30 cm/sec
摩擦耗(mg)	80.1 (46.9)		荷重 10 kg/cm ² 速度 30 cm/sec, 1000 m

注 () 内は原料 FRP の値を示す。

ためと思われる。また曲げ弾性率は 1000°C 焼成物で約 4000 kg/mm² と原材料 FRP に比して約 2 倍となっている。アイゾット衝撃値は平織りの場合とあまり変わらない。

100~400°C の平均熱膨張係数はガラスと炭素のちょうど中間程度の値である。

また熱伝導率はほぼ素焼煉瓦に等しい値である。

荷重範囲を 5~50 kg/cm² に変えたときの摩擦係数の変化は原 FRP および 1000°C 焼成品に対し図9のようになる。荷重範囲の低いときは焼成により摩擦係数は改善されるが, 20 kg/cm² 以上ではやや高めとなる。30 cm/sec の速度, 荷重 25 kg/cm² のとき 1000 m の摩擦耗量は原 FRP で 47 mg, 1000°C 焼成品で 80

図 9 摩擦係数

○: 原 FRP, □: 1000°C 焼成品

7) 例えば, 井上良彦, 松本 栄, 化学工学, 21, 9, 579(1957).

mg となり性能が落ちるが、これは脆さの増大と気孔率が高くなるためと思われる。なお参考までに同条件におけるポリイミド樹脂の摩耗量は 15~20 mg である。

4 考 察

以上述べてきたように、この炭素・ガラス複合体は従来のガラス製品、炭素製品にない、あるいは両方の特質をかねた次のような利点を持っている。

(1) ガラス繊維では 700°C 程度ですでに軟化してしまうのに、それをを用いた本製品は 1600°C まで（酸素を絶って）原形を保って焼成できる。

(2) 普通の炭素製品では空気中での酸化消耗の激しい温度でも、焼成温度を 1600°C にすることによりかなりこれを改善することができる。

(3) 曲げ強度は一般炭素製品は高々 1~3 kg/mm²、不浸透黒鉛で 3~4 kg/mm² 程度であり、引張強さにしても前者が 0.5~1 kg/mm²、後者が 1.4~2.3 kg/mm² であるのに比し、適当な材料と製法を選べば、例えば試料 2 のように炭素材料の 2~3 倍にすることが容易である。また弾性率も一般炭素材、不浸透炭素材ともに 1300~1500 kg/mm² 位であるのに比し、これも 2~3 倍の値を有する。

(4) 炭素材料と同様電導性を有し、かつ耐薬品性が高い。

(5) ガラスと同様断熱性が高い。

(6) 炭素と同様の小さい熱膨張係数を有し耐熱衝撃性が高い。

以上の強度は主として炭素製品を比較の対象としてその特性を挙げたのであるが、ガラスと対比すると、曲げ強度は並ガラスの 7 kg/mm²、強化ガラス 12~50 kg/mm² に比し劣っており、弾性率にしてもガラスの 8000 kg/mm² の値に対して低い。しかしガラスの使用温度限界 700~1200°C に比し非酸性雰囲気中ではより高温まで耐熱性を上げることが可能であり、耐熱衝撃性も高い。

FRP に比較すると耐熱性は空気を断った場合はもちろん、空気中でもはるかに向上しているといえるが、強度は大幅に劣化する。ただ弾性率は FRP より増大し得るし、耐薬品性も向上する。さらに熱膨張係数は小さくなり、電気伝導性を有するという大きな相違が生れてくる。

このような特性の一原因が何であるかを次に調べてみた。

試料 2 の 1000°C 以上の焼成品について X 線回析を試みると、1400°C 焼成品までは炭素の (002), (100) のハローを示すのみだが、1600°C 焼成品になると明瞭な β-シリコンカーバイドのピークを示し、外観も灰緑色に変化する。したがってこの反応はカーバイド化の反応であることは確実である。

アブレーション材料としてガラス繊維-フェノール樹脂複合材の高温における反応については多くの研究があり^{8~14)}、

あるいは

のような反応が考えられており、何れも SiC の生成を認めている。しかし SiC にいたるまでのガラス中の変化については研究がない。

このカーバイド化の様子を知るために X 線マイクロアナライザーによる分析を試みた。図 10 に試料 2 の 1400°C 焼成品並びに原 FRP の X 線マイクロアナライザーによるガラス繊維の断面の吸収像 (3870 倍) を示した。重質元素は軽質のそれに比してより多くの電子を吸収するので炭素部分は淡色を、ガラス部分は暗色を示す。しかし 1000°C 焼成試料のガラス繊維断面は二つの部分に分れ、半透明な部分は繊維の周辺部で、炭素原子がガラスの中

図 10 A X 線マイクロアナライザーによる試料 2, 1400°C 焼成品のガラス断面写真 (×3870)

図 10 B X 線マイクロアナライザーによる試料 2, 原 FRP のガラス断面写真 (×3870)

- 8) N. Beecher, R. E. Rosenweig, *ARS J.*, 31, 532 (1961).
- 9) R. E. Rosenweig, N. Beecher, *AIAA J.*, 1, 1802 (1963).
- 10) J. L. Blumenthal, M. J. Santy, E. A. Burns, *AIAA J.*, 4, 1053 (1966).
- 11) F. E. Romie, *AIAA J.*, 5, 1511 (1967).
- 12) M. Ladacki, *AIAA J.*, 4, 1445 (1966).
- 13) M. A. DeSesa, J. S. Perkins, *IAA-Accession*, No. A 66-10596, 12 (1965).

- 14) J. D. Baird, J. Taylor, *Trans. Farad. Soc.*, 54, 526 (1958).

に拡散，浸入していることを示し，中央の黒い不透明部はガラス粒子の中央の炭素原子の不浸透部を示すと考えられる。

この点をさらに明白にするために試料 2 の 1000°C, 1200°C, 1400°C, 1600°C の各焼成品について炭素，カルシウム，アルミニウムについてその含有率の変化を X 線マイクロアナライザーを使用して分析した。強度標準としてはケイ素およびアルミニウム金属，フッ化カルシウム中のカルシウムおよびダイヤモンドを用いた。原因はまだ不明であるが，分析結果の総計は 100% よりはるかに低くなり，この点は問題であり，現在検討中であるが，その相対値はそのまま考察の対象とすることができよう。結果を図 11，

図 11 試料 2，ガラス繊維断面中の含有元素%の処理温度による変化

□：炭素，○：アルミニウム，●：カルシウム，△：ケイ素

図 12 試料 2，ガラス繊維間炭素中の含有元素%の処理温度による変化

□：炭素，○：アルミニウム，●：カルシウム，△：ケイ素

図 13 試料 2，厚い炭素層中の含有元素%の処理温度による変化

□：炭素，○：アルミニウム，●：カルシウム，△：ケイ素

12, 13 に示した。ガラス繊維断面では最初検出できなかった炭素原子が熱処理が進行するにつれて急激に増加する。またカルシウムとアルミニウムは 1000°C 以上で減少の傾向を示す。ガラス粒子間の場合は炭素中のケイ素，カルシウム，アルミニウム原子は増加する傾向を示す。またかなり厚いカーボン層にも 1600°C になると金属が拡散してくるのが確かめられた。

以上の結果と 1600°C 焼成品の多孔質化とを考慮すると，この焼成反応によりガラス中の成分（ケイ素，アルミニウム，カルシウムなど）が相互拡散によりマトリックスの炭素と反応し，カーバイド様構造となるものと考えられる。なお X 線回折像で 1400°C 以下では β -シリコンカーバイドのピークを示さなかったが，この温度ではまだ結晶化していないが，無定形の炭化物が 1000°C 付近より生成されていると思われる。

また 1700°C になると部分的に熔融が始まることと，1600°C 試料でも X 線の β -シリコンカーバイド回折像強度がそれほど強くないことから考えて，1600°C でもシリコンカーバイド結晶の生成しているのはガラス繊維の表層に近い部分のみではないと思われる。

5 結 論

以上述べてきたように本製品は興味ある性質を持つ。製法も簡単であり，使用目的に応じて経済性を考慮しながら適当な成形方法および焼成温度を選択すれば，種々の形状や性質を持つ製品が得られる。応用面については耐熱性，耐薬品性，断熱性，電気伝導性を生かした用途が将来は開かれるものと期待される。

(昭和 45 年 12 月 3 日，第 23 回炭素材料研究発表会発表)

なお本研究に際し，試料を提供された住友ベークライト株式会社，製品科学研究所の牧課長，摩耗・摩擦試験をしていただいた機械技術研究所の松原課長・渡辺技官，顕微鏡写真撮影に御協力いただいた公害資源研究所の木村課長，全般的に御指導を願った九州工業技術試験所の本田所長の各氏に心から御礼申し上げます。