炭素発泡体の製造とその性質(第2報) —高温における表面状態と組成の変化—

堀江典郎*

(昭和58年4月2日受理)

Preparation and Characteristics of Carbon Foam (II) — Variation of Surface Condition and Composition at High Temperature —

Michio Horie

National Research Institute for Pollution and Resources,
16-3, Onogawa, Yatabe, Ibaraki

Properties, surface condition and composition of the carbon foams containing fillers such as the powder of glass and titanium white are investigated. These carbon foams were prepared by the heat-treatment of the phenol resin foam containing filler at heat treatment temperature of 1500, 2000, 2500°C for 30 minutes under an atmosphere of Argon. Further, using the foam heat-treated at 2900°C, the influence of the filler on graphitization is examined.

The scanning electron microscope (SEM) is used for the observation on the condition of surface of the carbon foams, further the spectroscopy attached to SEM and X-ray diffractometer are used for the investigation of the composition of them.

The pores of the foam get out of shape as the heat treatment temperature are increased.

Bulk density of the foam increases with the elevation of the heat treatment temperature and the increase of the filler contents.

Condition of the distribution of the silicon in glass and titanium in titanium white is almost equal to all over the foam. So, the reason of increase of the compressive strength of the carbon foam is not reinforcement of the cell wall of the foam but the thickening of it.

Titanium and silicon carbonize at considerably lower temperature than that at which the usual carbide-crystals are formed.

At the heat treatment temperature 2900°C, the graphitization of the carbonized phenol resin foam without filler is bad, therefore, multiple graphitization is shown in this case. But that of the carbon foam containing glass and titanium white are remarkably improved.

1. 緒 言

現在多くの発泡体が産業界において使用されている。その主な用途は、多孔性を利用して断熱材、防音材、緩衝材などである。

この発泡体材料に炭素を用い、炭素製品の持つ耐熱性、耐薬品性を併せて利用することを目的とし、基材として金属酸化物およびガラスの粉末を炭化収率の高い樹脂に混入し、発泡させて得たプラスチック発泡体^{*1}をコー

クス粉中に埋めて焼成して得た基材含有率の異なる炭素発泡体の物性について前報¹⁾で報告した。その中で圧縮強度その他に差が生ずる原因は、細胞の形、大きさが基材の混入により変ったためか、基材が壁に集中するために強化されているのかのどちらかであろうと推定した。今回はこの点を明確にするために、炭化の進む高温で処理した試料について走査型電子顕微鏡により細胞の大きさと形状の変化、走査型電子顕微鏡付属分光分析器により添加基材の分布状況の変化を観察した。また発泡体ノボラック樹脂の炭化・黒鉛化性と添加基材の高温処理にともなう挙動をもX線回折で調べた。得られた知見について報告する。

* 公害資源研究所：〒305 茨城県谷田部町小野川16-3

*1 以下原発泡体とする。住友ベークライト(株)より提供を受けた。ノボラック型樹脂の発泡体。

2. 実 験

2.1 試 料

前報¹⁾に使用した炭素発泡体(1000℃まで熱処理)をアルゴン気流中、タンマン炉で10℃/minの昇温速度で1500, 2000, 2500℃に30分保持したもの、および黒鉛化性を検討するために2900℃に15分保持したものを試料とした。

なお今回はタンマン炉の容積の関係で熱処理できる試料が小さく、物性試験、強度試験は行なえなかった。

2.2 実験方法

2.2.1 試料表面の観察

試料の表面状態を走査型電子顕微鏡を用いて、発泡方向に垂直な方向に採取した試料について二次電子像を観察し、細胞の孔の形状、大きさ、膜の状態を検討した。使用した装置は日本電子(株)製、JSM-U3である。倍率は400および1000倍とした。

2.2.2 基材として用いた金属等の試料中の分布

基材として使用したチタンホホワイト(TiO₂)中のチタンおよびガラス粉中の珪素の試料中の分散状況を発泡方向に垂直な方向に採取した試料について前記JSM-U3に付属する波長分散型分光分析器SM-U3-DDSでX線像の観察と面分析を行なった。

分析部分は前記二次電子像を観察したときと同一の場所を対象とした。

分光結晶としては、チタンの分析の場合はふっ化リチウム(Lithium Fluoride, LiFと略記)、珪素の分析の場合は、酸性フタル酸ルビジウム(Rubidium Acid Phthalate, RAPと略記)を使用した。倍率は1000倍とした。

なお測定条件は印加電圧25 kV、電流3~10×10⁻⁸ A、記録計Range 3×10³ CPS、Time Const. 0.3 sec、検出器高圧電源1750 Vである。

2.2.3 X線回折

炭素発泡体を高温処理した試料について黒鉛化性および基材として添加したTiO₂中のチタンおよびガラス粉中の珪素の挙動を理学電機(株)製のX線回折計を用いて調べた。

(1) TiO₂粉中のチタンおよびガラス粉中の珪素の挙動

基材として添加したTiO₂粉中のチタンおよびガラス粉中の珪素の高温処理にともなう挙動をTiC結晶およびSiC結晶の発達状況を中心に検討した。

回折条件は次のとおりである。

ターゲット CuK_α線、印加電圧30 kV

電 流 15 mA

スリット系 DS 1°, SS 1°, RS 0.15 mm

記 録 系 Scale factor (以下Sf) 4

Time Const (以下Tc) 0.5

Multiplier (以下M) 1.0

走 査 速 度 2°/min、記録紙送り速度1 cm/min

(2) 黒鉛化性

TiO₂粉およびガラス粉基材入り炭素発泡体の黒鉛化性を基材を入れない炭素単味の発泡体のそれと比較・検討した。

測定条件は次のとおりである。

ターゲット CuK_α線、印加電圧30 kV(一部38 kV)

電 流 15 mA(一部20 mA)

(h k l)	DS	SS	RS	Sf	M	Tc
(002)	1/6~1/2	1/6~1/2	0.15~0.3 mm	4~8	1	2~4 sec
(004)	1	1	0.15	4~8	1	2
(110)	2	2	0.15	8	1	2
(112)	2	2	0.15	8	1	2
金属炭化物*2	1	1	0.15	8	1	2

3. 実験結果

熱処理にともなう嵩密度(重量/寸法から計算した容積)の変化をTable 1に示す。熱処理温度の上昇につれて嵩密度は増大する傾向を示す。

Table 1 Bulk density of the sample carbon foams (g/c.c.).

Samples	Filler	Filler contents (wt%)	H.T.T.* (°C)	Weight (g)	Volume (c.c.)	Bulk density (g/c.c.)
S	None	—	1500	0.1906	5.543	0.0344
			2000	0.2156	5.250	0.0411
			2500	0.2080	4.508	0.0461
G-1	glass	52.3	1500	0.2420	4.904	0.0493
			2000	0.1965	2.658	0.0739
			2500	0.2175	2.892	0.0752
T-1	TiO ₂	33.1	1500	0.3100	7.466	0.0415
			2000	0.3206	6.526	0.0491
			2500	0.4100	6.898	0.0594
T-2	TiO ₂	45.1	1500	0.2469	5.480	0.0451
			2000	0.2300	4.393	0.0524
			2500	0.2106	3.436	0.0613
T-3	TiO ₂	53.3	1500	0.3238	6.229	0.0519
			2000	0.3251	5.626	0.0578
			2500	0.3841	4.049	0.0948

* Heat treatment temperature

3.1 試料の表面状態

二次電子像を試料S, G-1およびT-3についてPhoto 1~6に示す。

フェノール樹脂単味の炭素発泡体(S)では熱処理温度

*2 金属炭化物の影響を見るために行った実験で、回折角(2θ)が15~90°の範囲

S-1500°C 400X

Photo 1

G-1-1500°C 400X

Photo 3

S-2500°C 400X

Photo 2

G-1-2500°C 400X

Photo 4

T-3-1500℃ 400X

Photo 5

T-3-2500℃ 400X

Photo 6

の上昇につれて孔の断面積が小さくなり、全体として圧縮され、ち密になっていることがPhoto 1~2で認められる。このことはTable 1の嵩密度の傾向を裏付けている。

またガラス粉基材入り発泡体(G-1)の孔は、フェノール樹脂単味の発泡体(S)の孔が不規則に並列するのに対して、円味を帯びた長円形になっているのが特徴であるが、熱処理温度の上昇につれて小さくなり、壁が厚くなっている(Photo 3~4)。これも嵩密度の増大と一致する。

次にチタンホワイト基材入り発泡体(T-3)の孔はやはり長円形であるが、ガラス粉基材入り(G-1)に比較して孔の壁が厚くなっている(Photo 5~6)。

3.2 試料中のチタンおよび硅素の分散状況

SM-U3-DDSによるX線像をG-1発泡体、T-3発泡体についてPhoto 7~10に示す。

金属の存在状態は発泡に際してもほぼ均一に各部に分散している。普通のX線回折では結晶化が不十分なために SiO_2 としては処理温度1000℃程度では検出できなかったガラス粉中の硅素が900℃熱処理試料でも検出できる。なお本文では1500、2500℃熱処理試料の写真を示したが、熱処理温度が高い程、金属が集中している。

SM-U3-DDSの測定・記録装置による面分析のチャートの若干の例をT-3発泡体についてFig.1に示す。

Table 1の嵩密度の変化を見ると、同一熱処理温度試料では基材含有量の多い程嵩密度が大きくなり、同一試

G-1-1500℃

Photo 7

G-1 - 2500°C

Photo 8

T-3 - 2500°C

Photo 10

T-3 - 1500°C

Photo 9

料では熱処理温度が高い程嵩密度が大きくなる傾向が見られる。基材の相対的含有量は嵩密度が大きい程高くなるが、これらの傾向は Fig.1 に見るように面分析で証明できる。補正計算をしていないので、絶対的な比較はできないが、相対的には意味があろう。

Fig. 1 Characteristic X-ray profile of the raw and the carbonized foam T-3.

3.3 X線回折

3.3.1 試料中の基材の挙動

高温処理により、添加したチタンホワイト中のチタンおよびガラス粉中の硅素が樹脂の炭化により生成する炭素と相互拡散により反応して炭化物を形成する(比較的低温において)ことは前報¹⁾で記述したが、今回はその状況をX線回折により示した。X線回折の例をT-3発泡体の2000°C熱処理試料について Fig.2 に示す。

ガラス粉中の硅素は炭素と反応して1500°C付近では β -SiC、2000°C付近では α -SiCを形成するが、 α -

Fig. 2 X-ray diffraction profile of the carbon foam (T-3) at 2000°C.

SiCは2200°C以上で分解して黒鉛を生ずるといわれている^{2,3)}が、ガラス粉入り炭素発泡体のX線回折図を見ると、1000°C熱処理物では炭素の(002)と(101)および(100)の重った幅広いハローを示すのみであるが、1500°C熱処理物では β -SiCの存在がほぼ確認できる。2000°C熱処理物では α -SiCの存在が明確になる。

チタンホワイト粉基材中のチタンと炭素との反応は、1000°C熱処理物ではTiO₂がまだ炭素と反応しないままに残っているが、一部はTiCに変化している。TiCは通常は1700~1800°Cで生成される²⁾が、本実験では1000°C程度でもTiCの生成が見られる^{*3}。熱処理温度1500°CになるとTiO₂の検出は不能でTiCのみとなり、回折強度も大きくなる。熱処理温度2000°CではTiCの結晶が発達し、三次元構造である(111), (113), (222)などの成長が確認できる。2900°C熱処理試料では逆にTiCの(200), (220)しか検出できなかった。

3.3.2 基材添加炭素発泡体の黒鉛化性

前節で述べたように、硅素又はチタンが炭化物に変わり、更に高温処理すると炭化物が分解して新しく炭素を生成する。この新たに生成される炭素及び残存する炭化物が黒鉛化性にどのように影響するかを次に検討する。

S発泡体、G-1発泡体、T-3発泡体の2900°C熱処理試料についてX線プロファイルを図3に示す。

ガラス粉添加の試料については熱処理温度2900°Cで(002)は面間隔 d が、3.3597 Å, (004)は d が1.6822 Å,

Fig. 3 X-ray refracting profile of (002) of the carbonized phenol foam at 2900°C.

(110)は d が1.2323 Å, (112)は d が1.1566 Åであった。これから格子定数 C_0 を求めると(002)回折線で6.7184, (004)回折線で6.7288となる。これらの値から判断して黒鉛化性は比較的良好。これは硅素の黒鉛化に対する影響と考えられる。

チタンホワイト粉添加の試料については熱処理温度2900°Cの試料で、面間隔は(002)で d が3.3510 Å, (004)で d が1.6780 Å, (110)で d が1.2370 Å, (112)

*³ Irving と Walker は気相炭素とチタン箔の反応で1000±25°CでTiCを得た例を報告⁶⁾しているが、本実験と反応条件が異なる。

で d が $1.1561 \text{ \AA}$ となり、これから格子定数 C_0 を求めると(002)回折線で 6.7218 、(004)回折線で 6.7197 となる。これらの値からチタンホワイト粉添加の炭素発泡体は黒鉛化性が良好である。

また、フェノール樹脂単味の発泡体の熱処理温度 2900°C 試料の面間隔 d は、(002)で多相黒鉛化性を示し、T成分で $3.4334 \text{ \AA}$ 、黒鉛成分で $3.3697 \text{ \AA}$ 、(004)では $1.6865 \text{ \AA}$ 、(110)で $1.2303 \text{ \AA}$ 、(112)は確認できなかった。これから格子定数 C_0 を求めると、(002)回折線でT成分が 6.8668 、黒鉛成分で 6.7394 、(004)回折線で 6.7460 となる。この結果から、硅素とチタンの添加効果は明確である。

4. 考 察

基材を添加して発泡させた場合の発泡体中の基材の挙動を考察してみる。

分光分析器によるX線像の観察および面分析による基材の分布状態を調べてみると、3.3.1に述べたように均一に分散している。当初は孔のまわりに集中している可能性も考えていたが、均一に分散していることが明らかとなった。

今回の分光分析器による観察では発泡体表面に広く基材が分散していることが判明した。なお定量分析のための補正は標準物質と測定試料の表面状態の間に差があり過ぎるので補正計算は行っていない。

この基材添加の影響については細胞の孔の形がフェノール樹脂単味のものに比して壁が厚くなることが挙げられる。基材の分散状況にあまり差がないことは予想外であり、圧縮強度が増大するのは壁の厚さの増加によるものであり、孔の壁に基材が集中し、壁が強化されているためではないことが明らかになった。

高温処理により孔が小さくなり、ち密になるために断熱性は恐らく不良になると思われるが、測定できないので確認できない。

耐空気酸化性は、添加基材がほぼ均一に分散(表面に)

している(発泡方向に平行な面でも同じ)こと、又 $\text{TiC}^{7)}$ 、 $\text{SiC}^{10,11)}$ ともに抗酸化性を有するので、耐空気酸化性はより向上するものと考えられる。

黒鉛化性に対する基材添加の影響を今回は発泡体をブロックのまま黒鉛化処理した試料について検討した。結果は3.3.3に示したように 2900°C 処理フェノール樹脂単味の試料では多相黒鉛化性を示すが、ガラス粉基材、チタンホワイト基材添加試料は良好な黒鉛化性を示す。

SiC の分解により生成される炭素は黒鉛化性が良く $^{2,9)}$ 、 TiC の分解により生成される炭素は黒鉛化性が良いこと、および TiC の触媒作用により、 TiC を添加した炭素は黒鉛化性が向上する $^{2,4,6-9)}$ ことが報告されているが、発泡体についても同じことがいえることが明らかになった。 TiC 、 SiC の分解により炭素質が生成することは TiC 、 SiC の強度が減少することから推定できよう。

文 献

- 1) 堀江, 大内, 炭素 **1973** [No.74] 90
- 2) H. Marsh, A. P. Warburton, *J. appl. Chem.* **20**, [5], 133 (1970)
- 3) I. Yamada, Symp. Carbon, Tokyo, 1964, III-21
- 4) E. G. Acherson, *J. Franklin Inst.* **147**, 475 (1899)
- 5) S. M. Irving, P. L. Walker, *Carbon* **5**, 399 (1967)
- 6) A. S. Schwartz, J. C. Bokros, *Carbon* **5**, 325 (1967)
- 7) H. N. Murty, D. L. Biederman, E. A. Heintz, *Fuel* **1978**, **57**, [7], 442
- 8) H. N. Murty, D. L. Biederman, E. A. Heintz, Ext. Abst. Program — Bienn. Conf. Carbon 1977, 13, 420-1
- 9) A. Oya, S. Otani, *Carbon* **17**, 131 (1979)
- 10) M. LaDacki, *AIAA Journal* **4**, [8], 1445 (1966)
- 11) 堀江, 大内, 今川, 藤村, 工化誌 **74** [18] 2039 (1971)