ガラス含浸炭素材料の試作

池田 茂・堀 昭二・藤井 祿郎・松尾 寛二
江口 清久・在間 秀典*・蒲田 義史*

(昭和60年3月11日受理)

Trial Production of Carbon Material impregnated with Glass

Shigeru Ikeda, Shoji Hori, Rokuro Fujii, Kanji Matsuo,
Kiyohisa Eguti, Yoshinori Zaima* and Yoshihumi Gamada*

Government Industrial Research Institute, Osaka
Midorigaoka 1-8, Ikeda, Osaka, 563 Japan

* Kyowa Carbon Co., Ltd.

Nishinakajima 1-11-16, Yodogawa-ku, Osaka, 532 Japan

A new type of impermeable carbon material which is resistant against oxidation in air at the temperature up to about 900°C has been developed. The material was prepared by impregnating its pores with molten glass such as borosilicate. Even when heated for 1.5 hours in air at a temperature of about 900°C, its weight loss was only about 10%. The oxidation proceeded very slowly at 750°C and 900°C, and the oxidation rate at 800°C was only 1/50th of that of nontreated graphite.

The other characteristics such as mechanical strength, Young's modulus and gas impermeability of the carbon material were also considerably improved by impregnating with glass.

1. はじめに

一般の炭素製品は、コークスなどの骨材とコールタールピッチなどの結合材を混ねつ、成形、焼成、炭化、および2500°C以上での熱処理による黒鉛化の工程を経て製造される。この場合、骨材であるコークス中に存在する気孔のほかに、製造過程で結合材中の揮発分が逸散してできる気孔ともあわせて、通常の黒鉛材料は10~30%程度の気孔率を持っている。

黒鉛材料中のこの気孔は、気体および液体に対する不浸透性、耐酸化性、機械的な強度等を低下させる原因となっている。

そのためこれまでに、フェノール、フォルムアルデヒド樹脂などのような合成樹脂、コールタールピッチ、金属類、リン酸塩等を含浸したり、または、炭化ケイ素を

被覆することによって、不浸透性、耐酸化性、機械的強度等を向上させることが行われてきた^{1,2)}。

しかし、これまでの有機高分子や鉛、ホワイトメタル等の金属類は、比較的低温度で熱分解するかまたは熔融する。リン酸塩などを含浸処理する場合は、水溶液として常温で含浸処理することが可能であるという利点があるものの、これもまた低温で熔融ないしは分解すると云う欠点があり、いずれも高温において炭素材料に耐酸化性を付与させる方法としては不適当である^{3,4,5)}。

黒鉛材料に対するガラス含浸処理の研究は、これまで筆者らの研究室で、比較的低熔融点をもつ鉛ガラスやホウ酸ガラスを対象に研究を進めてきた。しかし、鉛ガラスは、黒鉛材料への高温での圧入含浸処理時にガラス中の酸化鉛が炭素材料と反応して還元され金属鉛となり易いが、この際炭素が部分的に酸化されるので含浸材料としては適当ではなかった。他方、ホウ酸ガラスは、鉛ガラスのような還元反応を起さず機械的に優れた特性を示したが、ホウ酸ガラスに特有の耐薬品性の弱さがあり、

大阪工業技術試験所：〒563 池田市緑ヶ丘1-8

* 協和カーボン(株)：〒532 大阪市淀川区西中島1-11
-16

このため、実用的な材料とはなり得なかった^{6,7,8)}。

本報告は、耐熱性、耐薬品性の大きい黒鉛材料を含浸処理法によって得ることを目的としたもので、従来の低溶融点ガラス含浸材料よりは高温特性の優れたホウケイ酸ガラスを黒鉛材料の細孔内に含浸処理したものについて、いくつかの興味ある特性が得られたのでそれを報告する。

2. 実 験

2.1 原 料

含浸処理実験には、製鋼用黒鉛電極材料(協和カーボン K. K. のニップル材)から250 mm ϕ ×250 mm lの大きさに切り出したものを黒鉛材料の試料として用いた。黒鉛

Table 1 Characteristics of graphite electrode (nipple) used as carbon sample

Bulk density	(g/ml)	1.60
Porosity	(%)	26.9
Compressive strength	(kgf/cm ²)	155
Bending strength	(kgf/cm ²)	78
Young's modulus	(kgf/mm ²)	793
Electric resistance	($\mu\Omega$ cm)	750
CTE	(10 ⁻⁶ /°C)	4.5
Viscous permeability coefficient	B ₀ cm ² (10 ⁻⁸)	2.5

Table 2 Composition and properties of borosilicate glasses as impregnant

		Kinds of glass		
		No. 1 (%)	No. 2 (%)	No. 3 (%)
Component	SiO ₂	25	38	50
	B ₂ O ₃	45	36	30
	Na ₂ O	25	21	15
	CaO	5	—	—
	Al ₂ O ₃	—	5	—
	MgO	—	—	5
Poise		Temperature		
		(°C)	(°C)	(°C)
Viscosity	3000	714	785	840
	1000	744	821	886
	100	831	933	997
	550	859	981	1024
	30	890	1025	1086
	20	946	1046	1118
Transition point (°C)		498	513	521
Softening point (°C)		581	620	689
CTE	(10 ⁻⁶ /°C)	10.4	9.6	9.3

Fig. 1 Apparatus of glass impregnation

電極材料の諸特性を Table 1 に示す。また、含浸材料としては、Table 2 に示した組成および特性をもつ、3 種類のホウケイ酸ガラスを用いた。

2.2 含浸処理実験

含浸処理実験には、Fig. 1 に示すような内熱式のオートクレーブを使用した。黒鉛材料に含浸させるために必要な量のフリットにしたホウケイ酸ガラスをステンレス製のルツボに入れ、このルツボをオートクレーブの中に入れた。黒鉛材料はステンレス製のかごに入れ、オートクレーブの上部につるした。真空ポンプでオートクレーブ内を1 Torr 以下に減圧にしなが、オートクレーブ内に内蔵されているカンタル発熱体で、昇温速度10°C/min で加熱した。オートクレーブ内の温度を、含浸材料である No. 1 のガラスの場合は、950°C、No. 2 のガラスの場合は、1050°C、No. 3 のガラスの場合は、1100°C にそれぞれ上昇させ、ガラスが十分溶融した後、黒鉛材料の入ったかごをモーターで下げ、溶融しているガラス中に浸漬した。その後、真空ポンプを切り、オートクレーブ内に窒素ガスを所定の圧力(1~75 kg/cm²)で導入し、一定時間保持して溶融ガラスを黒

鉛材料の細孔内に圧入し、含浸処理を行った。

2.3 諸特性の測定

かさ密度は、 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ に切り出したブロックの重量から算出した。気孔率は、含浸処理前の気孔率に対する含浸処理されたガラスの容積率の差として求めた。含浸率は、含浸処理前の気孔率に対する含浸処理後の気孔率の比である。

圧縮強度の測定は、かさ密度を測定した試料について行った。曲げ強度は、 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 40\text{mm}$ の試料についてスパン30mmの3点曲げ試験で測定した。

ヤング率は、共鳴振動法で、電気比抵抗は電圧降下法で、いずれも $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 100\text{mm}$ の角柱試料について測定した。熱膨脹係数は、理学電機社製の示差熱膨脹計を使い、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の間における膨脹をアルミナを標準として測定した。それぞれの測定個数は10個とし、ガラス含浸黒鉛材料のあらゆる場所から採り、それらの平均値を求めた。

不透性の効果を調べるために、ガス透過率測定装置を用いてガス透過率を測定した。 $19\text{mm}\phi \times 800\text{mm}$ の円柱状の試料の両端の一方に窒素ガスで $1\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 5\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力を加え、他方に 10^{-4} Torrの真空系を接続させ、その間でガス透過量を測定し、試料5個の平均値を求めた。この場合、試料の側面はゴム薄板で覆い外部から圧力を加えて密着させることにより試料側面からのガスのリークを防止した。

細孔分布は、Carlo-Erba社製の水銀ポロシメーターを使用し、 $8\text{mm} \times 8\text{mm} \times 20\text{mm}$ の試料について $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ まで測定し、Kelvin式によって計算した。

酸化消耗試験は、理学電機社製のDTA-TGA装置を用い、昇温速度を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、乾燥空気を $50\text{cc}/\text{min}$ の流量で流しながら $650 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定した。

また、一定温度において、酸化消耗量の時間変化を熱天秤を用いて測定し、酸化の反応速度定数を求めた。この際、含浸されたガラス量を差し引いた炭素のみに対する消耗量として計算した。

組織観察は、偏光顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いて行った。

3. 結果と考察

Fig. 2は、黒鉛材料にNo. 2のホウケイ酸ガラスを含浸処理した場合の含浸率と圧入ガス圧との関係を示したものである。

含浸率は、常圧より含浸圧力が高くなるに従って急激に増加し、 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 付近で58%に達した。それ以上の圧力下では緩やかに上昇した。黒鉛材料は、それぞれの固有の細孔分布を持ち、マクロポアーといわれる比較的

Fig. 2 Relation between impregnation pressure and filling ratio with glass into carbon materials at 1100°C

大きい細孔径と、ミクロポアーといわれる微細孔径とからなっている。黒鉛材料へのガラスの含浸過程は、まず最初、比較的大きい細孔内へガラスが含浸され、さらに含浸を進めるためにガス圧を上げることで、微細孔へガラスが含浸されるが、その速度は初期段階に較べてはるかに遅くなる。

ガラスの圧入含浸処理前後における黒鉛材料の細孔径—細孔容積累積曲線の変化を Fig. 3 に示す。含浸処理前の黒鉛材料の累積曲線は、直径 $10\mu\text{m}$ 付近で急激に上昇し、それ以下では、 $0.3\mu\text{m}$ 付近にやや大きい上昇を含め全体として緩やかな上昇傾向が $0.03\mu\text{m}$ 付近まで継続した。この黒鉛材料は、 $10\mu\text{m}$ 付近に大きく鋭いピークと $0.3\mu\text{m}$ 付近に小さくブロードなピークとよりなる細孔分布曲線をもつことがわかる。

これに対して、含浸処理後の黒鉛材料は、直径 $4\mu\text{m}$

Fig. 3 Accumulative curves of pore volume for glass impregnated and original carbon

以上の細孔がほとんどなくなり、それ以下の直径をもつ細孔が残存した。この中には、ガラスを圧入しえなかった細孔の他に、黒鉛の熱膨張係数 $4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ とガラスの $1 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ との差によって冷却時に生ずる細孔内空隙も含まれていると考えられる。

Table 3 に、ホウケイ酸ガラスを含浸処理した黒鉛材料の諸特性値を示した。

今回の含浸処理実験で使用した黒鉛材料は、製鋼用黒鉛電極材料であり、その製造法からみて閉気孔が比較的少ないので、No. 1 のガラスで69.4%もの高い含浸率が得られたと考えられる。

機械的な強度は、ガラス含浸処理によって著しく増大し、含浸処理前の黒鉛材料と較べて圧縮強度が約2倍に、曲げ強度が約2.5倍に大きくなった。

電気比抵抗は、ガラス含浸処理によってもほとんど変化しないことがわかった。

Table 3 Characteristics of carbon sample impregnated with No. 1, No. 2 and No. 3 glasses

		Kinds of glass		
		No. 1	No. 2	No. 3
Bulk density	(g/ml)	2.06	1.99	2.00
Porosity	(%)	8.2	11.1	10.7
Filling ratio of glass	(%)	69.4	58.9	60.4
Compressive strength	(kgf/cm ²)	363	339	347
Bending strength	(kgf/cm ²)	189	196	195
Young's modulus	(kgf/mm ²)	1763	1809	1810
Electric resistance	($\mu\Omega\text{cm}$)	786	780	773
CTE	($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	5.2	4.9	4.8
Viscous permeability coefficient	$B_0\text{cm}^2 (10^{-12})$	2.1	7.4	5.3

Fig. 4 DTA, TGA and temperature rising curves up to 750°C for original carbon in 50 ml/min of air flow rate

粘性透過係数 B_0 は、No. 1 のガラスを含浸処理したものが最も小さく、次いで No. 3 のガラスのもの、No. 2 のガラスのものは最も大きい値であった。これらの値はガラス含浸率に反比例することを示唆し、また、全体としてガラス含浸処理がかなりの不浸透性の効果をもたらすことが明らかになった。

Fig. 4, 5, 6, 7 は、含浸処理前の黒鉛材料と No. 2 のガラスを含浸処理した後の黒鉛材料について、熱天秤を用いて空気気流中で750°C および900°C まで昇温し、その温度に保持した時の重量減少と示差熱変化を示したものである。

Fig. 8, 9 は、含浸処理前の黒鉛材料と No. 2 のガラスを含浸処理した黒鉛材料について、675°C~1100°C までの各温度で空気気流中で酸化させた時の消耗率を、時間に対して表わした酸化速度曲線である。

Fig. 4 では、炉内温度が750°Cに達すると酸化がはじまり、極めて単調に重量が減少する。減少速度は、0.95%/min で DTA 曲線も著しい発熱を示す。Fig. 5 ではさらに、減少速度は1.67%/min と大きくなること、120分ではほぼ完全に酸化消滅することがわかる。これに対して、Fig. 6, 7 では、昇温過程において、若干酸化が起り DTA 曲線にも発熱ピークを示す。しかし、所定の温度に達してからは、酸化による重量減少は止まり、横這状態となり、同時に DTA 曲線による発熱反応も見られなくなる。これは、初期段階で試料の表面層の炭素が DTA 曲線上の発熱ピークに相当する量だけ酸化され、この酸化によって表面層に含浸されているガラスが露出し、その後の昇温で溶融して表面上にガラスの薄膜を形成するためである。またこのガラス薄膜は、試料内部の溶融状態にあるガラスの表面への浸み出しによっても形成されるので、試料の表面がかなり厚いガラス膜で被覆されるようになる。高温で保持した時の酸化消耗速度の減少は、この膜による酸素の拡散速度の低下によってもたらされるものと考えられる。このことは、それ以後こうした比較的高い温度で、さらに長時間保持してもほとんど酸化が進行しないことでうらづけられる。

Fig. 8, 9 それぞれの曲線は、いずれも酸化反応時間の経過とともに重量がほぼ比例的に減少し、これらの酸化反応は見かけ上零次反応であることを示す。

Fig. 5 DTA, TGA and temperature rising curves up to 900°C for original carbon in 50 ml/min of air flow rate

Fig. 7 DTA, TGA and temperature curves up to 900°C for No. 2 glass impregnated carbon in 50 ml/min air flow rate

Fig.10は、Fig. 8, 9のそれぞれの直線の傾斜から求めた酸化反応速度定数 K と $1/T$ との関係を示した Arrhenius 式よりのプロットである。

含浸処理前の黒鉛材料では、800°C 付近に屈曲点が存在することが明らかとなった。これらの結果から計算した活性化エネルギーは、高温側で約 4Kcal/mol、低温側で約 20Kcal/mol であった。これに対して含浸処理後の黒鉛材料は、すべての温度領域にわたって K が小さく、750°C~900°C の間ではこの傾向が特に顕著で、800°C で比較すると含浸処理後の K は処理前の 1/50 程度でしかなく、ガラスの含浸処理による耐酸化性の効果の大きいことを示している。これは、含浸処理するガラスの熔融温度付近の温度で細孔内のガラスが浸み出して試料の表面上に酸素を拡散し難いガラスの薄い層を形成することによるものと考えられる。

Fig. 6 DTA, TGA and temperature rising curves up to 750°C for No. 2 glass impregnated carbon in 50 ml/min air flow rate

Fig. 8 Oxidation rate curves for original carbon in 50 ml/min air flow rate at various temperatures

Table 4 は、ガラスの含浸処理前の黒鉛材料と No. 1, 2, 3 の 3 種類のガラスをそれぞれ黒鉛材料に含浸した試料について、800°C, 850°C, 900°C の各温度とその温度で 120 分間保持した時の酸化消耗率を比較したものである。No. 1 のガラスを黒鉛材料に含浸処理した試料は、酸化消耗率が最も小さく、次いで No. 3, No. 2 の順に耐酸化性に対する含浸効果が大きかった。

これは、No. 1 のガラスでは熔融状態での粘度が他よりも低く、黒鉛材料の表面がほぼ完全にガラスの膜で被覆されたためと説明できるが、No. 2 よりも粘度の高い No. 3 のガラスの方がより大きい耐酸化性を示したことは、この実験から明らかにすることができなかった。

Fig. 9 Oxidation rate curves for No. 2 glass impregnated carbon in 50 ml/min air flow rate at various temperatures

Fig. 10 Arrhenius plots for oxidation reaction of original and glass impregnated carbon

Photo 1a SEM observation of carbon block impregnated with No. 2 glass, after oxidation measurement at 850°C for 60 minutes

Photo 1a は、No. 2 のガラスを黒鉛材料に含浸処理した後、850°C で60分間保持し、酸化消耗率の測定を行った試料を走査型電子顕微鏡で観察したものである。Photo 1b は、同試料の破断面を示したもので、数10 μm 程度のガラスによる被膜が炭素表面に形成されていることがわかる。

Photo 2 は、同じく No. 2 のガラスを含浸処理し、950°C で60分間保持して酸化消耗率を測定した後の試料の表面を観察したものである。950°C では、炭素表面に被覆されているガラスの軟化が進み、ガラスの気泡の部分より炭素の酸化がはじまる初期的な段階を示している。

これらのことから、ガラス含浸処理した黒鉛材料は、酸化温度と消耗との間に特異な関係が起る。Fig. 8 に見られるように、含浸処理前の試料では、酸化温度の上昇

Table 4 Comparison of weight loss at various temperatures

		heating temperature (°C)	heating time (min)	weight loss (%)
glass impregnated carbon	No. 1	800	120	6.1
		850	120	7.4
		900	120	9.3
	No. 2	800	120	15.0
		850	120	13.8
		900	120	11.3
	No. 3	800	120	14.4
		850	120	10.2
		900	120	9.7
original carbon		800	103	100
		850	94	100
		900	87	100

Photo 1b SEM observation of broken surface of Photo 1a sample

Photo 2 SEM observation of carbon block impregnated with No. 2 glass, after oxidation measurement at 950°C for 60 minutes

とともに酸化消耗による減少速度が大きくなる。含浸処理した試料では、Fig. 9に見られるように、ガラスの軟化が進まない675°C~700°Cでは約0.46%/min程度の減少速度であり、750°C~900°Cでは最も小さく約0.1%/minとなる。しかし、1000°C以上ではガラスの軟化が進み、その粘度が急激に低下して約1.2%/minと次第

に酸化による消耗減少速度が大きくなることがわかる。

このように黒鉛材料にガラスを含浸処理した試料は、高温においてガラスによる酸化防止膜が表面に形成される結果、耐酸化性が向上し、普通の黒鉛材料では使用不可能な温度領域でもあまり消耗することなく、使用を可能なものになっている。

4. ま と め

黒鉛材料の機械的強度を向上させ、高温での耐酸化性を付与することが、黒鉛製品についての重要な課題と考えられる。本研究もその方向の一つの試みとして行った。

黒鉛材料にガラスの含浸処理を行うことによって、カサ密度を増加させ気孔率を減少させたことに伴って不透性を向上させることができた。この結果として機械的強度が大きく向上したが、含浸するガラスの組成を変え熱膨脹係数を調節して黒鉛母体に近づけることによって、含浸—冷却過程での体積収縮率を一致させ、より緊密でより高強度な黒鉛材料を得ることも可能と思われる。

ガラス含浸黒鉛材料は、高温での耐酸化性が向上し、高温材料としての黒鉛材料の応用をさらに拡大する可能性を与えるが、含浸するガラスの種類を変えるか、あるいは特殊なガラスを含浸材料として含浸処理後、熱および酸処理などでSiO₂の含有量を高めることによって、含浸処理温度以上の高温で利用できる黒鉛材料を得ることも可能になる。

文 献

- 1) E. R. Booser, D. F. Wilcock, *Wear Non-Met. Mater., Proc. Leeds — Lyon Symp Tribology*, 3rd, Mech. Eng. Publ. (1978) P.196.
- 2) 鳥羽雄一, 川上紘正, *硫酸と工業* **30**, 85(1977).
- 3) 池田 茂, 日本特許, 739884 (1974).
- 4) 堀 昭二, 日本特許, 783111 (1975).
- 5) 松尾寛二, 日本特許, 786529 (1975).
- 6) 池田 茂ほか, 学振117委員会資料, 163-B 2(1981).
- 7) 池田 茂ほか, 学振117委員会資料, 165-B 2(1981).
- 8) Ikeda, *etal.*, United States Patent, 4461806 (1984).