ボロシロキサン被覆によるC/Cの耐酸化性の向上

星井進介, 小島 昭, 大谷杉郎*,
中井戸靖明**, 長谷川良雄***

(平成6年5月18日受理)

Improvement of Oxidation Resistivity of C/C by Borosiloxane Coating

Shinsuke Hoshii, Akira Kojima, Sugio Otani*
Yasuaki Nakaido** and Yoshio Hasegawa***

Gunma College of Technology, Toriba-cho, Maebashi-shi 371, Japan

*School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University,
Nishino, Numazu-shi 410-03, Japan

**Faculty of Technology, Gunma University, Tenjin-cho, Kiryu-shi 376, Japan

***The Research Institute for Special Inorganic Materials, Asahi-mura,
Kashima-gun 311-14, Japan

Carbon fiber / Carbon composite (C/C) was coated with borosiloxane (PBS), an organometallic compound, and heat-treated to form an oxidation preventing film, with the aim of improving the oxidation resistivity. Coating of PBS on C/C was studied by two ways, immersion method and PBS melting method. Oxidation resistivity of C/C coated with PBS was evaluated by measuring the starting temperature of weight loss in thermogravimetric analysis. Of these two methods, PBS melting marked greater improvement of oxidation resistivity.

For the C/C coated by PBS melting, starting temperature of weight loss shifted upward by 200 °C. After the thermogravimetric analysis up to 1000 °C, it was recognized that C/C had partly remained without burning completely. Oxidation resistivity of PBS-coated C/C was also examined by SEM observation of the sample after its thermal analysis, and by X-ray diffractometry of the film.

The reason for improving the oxidation resistivity of C/C by PBS coating is considered because of the following two points. (1) Oxidation resisting film was formed on the surface of C/C. (2) Diffusion of silicon take place on the interface between C/C and PBS, which caused the ceramification of C/C itself.

KEYWORDS : *Borosiloxane, C/C, Oxidation resistance, thermogravimetry, Oxidation resisting film.*

群馬工業高等専門学校 工業化学科：〒371 前橋市鳥羽町580

* 東海大学 開発工学部 素材工学科：〒410-03 沼津市西野317

** 群馬大学 工学部 材料工学科：〒376 桐生市天神町1-5

*** 特殊無機材料研究所：〒311-14 鹿島郡旭村鹿田873-3

1. 目 的

炭素繊維/炭素複合材料 (C/C) は、優れた機械的、熱的特性および耐薬品性などを有していることから、さまざまな分野で使用されている。しかし、C/Cは空気中では、容易に酸化されてしまうために、利用環境は限定されざるをえない。これまでもC/Cの耐酸化性を高めることを目的とした研究は、盛んに行われている。安田らは Ta_2O_5 などの酸化物を添加することにより自己修復作用を付与させ、耐酸化性を高めている^{1)~3)}。また、小林らは、ホウ素、ランタン、 P_2O_5 およびケイ素化合物などを添加することによって耐酸化性の向上を果たしている^{4)~10)}。

筆者らは、これまで有機金属化合物のジフェニルボロシロキサン (PBS) と炭素繊維 (CF) とを用いてCF/セラミックス複合材の調製およびその特性に関して検討を行ってきた。それら一連の研究中、ホウ素割合の高いPBSから作られたCF/セラミックス複合材では、複合材の表面に、ガラス質の緻密な構造を有する被覆膜が形成されていることがわかった^{11), 12)}。そこで本研究は、C/Cの耐酸化性の向上を目指し、C/C表面にPBSを塗付後、熱処理することにより、酸化防止膜の形成を試みた。その際に、C/C表面へのPBSの被覆方法や被覆処理条件などによって、C/Cの使用可能温度や使用可能時間などがどのような影響を受けるのかについて検討することを目的とした。

2. 実 験

2.1 原 料

C/Cは、PAN系のCFフェルトから作られた黒鉛化品を使用した。PBSは、合成時のジフェニルシランジオールとホウ酸とのモル比を3:3としたもの ($Si/B = 3/3$ と略記) を用い、比較のために3:2のもの ($Si/B = 3/2$) も一部用いた。

2.2 耐酸化性被膜の形成方法

C/C表面への酸化防止膜の被覆は、次の2つの方法で行った。

① 溶液ディップ法

PBS ($Si/B = 3/3$) をトルエンに溶解し、充填材のSiC微粉末 (β 型、粒径 $0.26\mu m$) を分散させた塗付液 (組成: PBS 28wt%, SiC微粉末 28wt%, トルエン 44wt%) を作った。この中にC/C (縦 $0.3cm$, 横 $0.3cm$, 高さ $0.3cm$) を浸け、PBSへの被覆処理を行った。風乾後、窒素ガス中で室温から $500^\circ C$ まで $50^\circ C/h$ で昇温し、30分間保持した。さらに、 $1000^\circ C$ まで $100^\circ C/h$ で昇温し、この温度に2時間保持し、C/C表面に耐酸化被覆を形成した。

② PBS 熔融法

磁製ボート中にC/C (縦 $0.3cm$, 横 $0.3cm$, 高さ $0.3cm$)

をおき、その周辺に粉末状にしたPBS ($Si/B = 3/3$ あるいは $3/2$) を充填した。①の溶液ディップ法と同様の条件で $1000^\circ C$ まで熱処理した。PBSは加熱すると熔融し、その後、熱分解することによってC/C表面に耐酸化被膜を形成した。

2.3 耐酸化性被膜の評価方法

(1) 熱重量分析

上記2つの方法で作製した試料に対して熱重量分析を行い、耐酸化性を検討した。分析には熱重量分析装置 (理学電機 (株) 製、サーモフレックス CN8078B2) を用い、空气中、昇温速度 $10^\circ C/min$ の条件で行った。そして、重量減少開始温度および $1000^\circ C$ における重量減少率とC/C残存率を求めた。C/C残存率は、調製した試料中のC/C重量から、酸化燃焼したC/C重量を引き、残存したC/C重量を求める。この値を熱重量分析前のC/C重量で除することにより算出した。また、走査型電子顕微鏡 (SEM, (株) 日立製作所製、S-2050) により、被覆膜の表面状況を観察した。

(2) 使用可能温度および時間

酸化防止膜を被覆したC/Cを熱分析装置の試料皿中におき、前項と同様に空气中、昇温速度 $10^\circ C/min$ で、所定温度 ($600^\circ C$, $650^\circ C$, $700^\circ C$, $750^\circ C$, $800^\circ C$) に1時間あるいは6時間保持し、重量減少率を求め、酸化進行状況について検討した。この場合の試料には、PBS熔融法で被覆処理 (被覆処理回数3回) を行ったC/Cのみを使用した。これらのC/C試料について、X線回折装置 (理学電機 (株) 製、ガイガーフレックス 2012型) を用い、構成成分についての分析を行った。

3. 実験結果

3.1 耐酸化性被膜の調製

溶液ディップ法でC/C表面に形成した被膜の表面状況をSEMで観察し、その様子をPhoto. 1に示す。被覆処理を5回行った試料の表面に調製された被覆膜は、粘稠でガラス質であり、PBSの熱分解時に生じたと思われるひび割れや $1\sim 2\mu m$ 程度の微小な空洞の存在が認められた。この方法で調製された被覆層の厚みは、およそ $55\mu m$ であった。

次に、PBS熔融法で形成した被膜の表面のSEM観察結果をPhoto. 2に示す。C/C表面には、多数の大きなひび割れがあり、ブロック状のPBSが付着していた。しかし、全体的には、均一な酸化防止膜で被覆されてなく、一部にはC/C表面の露出している部分も見られた。この場合の被覆層の厚みは約 $70\mu m$ であった。両方法とも形成された被膜とC/Cとの間の接着性は良好であり、剥離したりすることはなかった。

3.2 熱重量分析による耐酸化性の検討

未処理のC/Cおよび耐酸化被膜を調製したC/Cについて、

Photo. 1 SEM photographs of C/C. (immersion method)

Photo. 2 SEM photographs of C/C. (PBS melting method)

Fig. 1 TG curves of C/C. (immersion method)
Coating times ; 1 : untreated, 2 : 1time, 3 : 3times, 4 : 5times.

Fig. 2 TG curves of C/C. (PBS melting method)
Coating times ; 1 : untreated, 2 : 1time, 3 : 3times, 4 : 3times (Si/B=3/2) .

空气中で熱重量分析 (TG) を行った。溶液ディップ法で耐酸化被膜を作ったC/Cの熱減量曲線をFig.1に示す。未処理のC/Cでは、Fig.1の1に示すように、595℃から酸化に伴う重量減少が開始し、960℃ですべてが燃焼した。それに対し、被覆処理を1回行った試料 (Fig.1の2) は、重量減少開始温度が756℃となり、約160℃高温側へシフトした。この傾向は、被覆処理回数が増えるにつれて高まった。さらに、5回被覆処理を行ったもの (Fig.1の4) では、重量減少開始温度が780℃と未処理品と比べて185℃も高温側へシフトし、1000℃における重量減少率も61%と小さくなった。この時の試料中のC/C組成 (wt%) と重量減少率から1000℃の熱重量分析後に残存しているC/Cの割合 (C/C残存率) を求め、それらをTable 1に示す。C/C残存率は、被覆回数が増すにつれて高くなり、5回被覆処理品で19%で

あった。

次に、Si/B = 3/3 のPBSを用い、PBS溶融法によりC/C表面に耐酸化被膜処理を行った試料の熱重量分析を行った。その場合の熱減量曲線をFig.2の2および3に示す。PBS溶融法の場合も溶液ディップ法と同様に、被覆回数が多くなるにつれて、重量減少開始温度は高くなる傾向を示した。被覆処理が1回(Fig.2の2)での重量減少の開始温度は760℃、重量減少率は87%であった。しかし、2回被覆では780℃、70%を示した。そして、3回被覆の場合(Fig.2の3)には重量開始温度が800℃、重量減少率が62%となり、大きく耐酸化性が向上した。そして、1000℃での熱重量分析後のC/C残存率を算出すると、Table 1に示すようにPBS溶融法により調製された試料は、被覆処理3回の場合には溶液ディップ法で5回の被覆処理を行った場合よりも高い残存率(34%)を示した。

また、Si/B = 3/2 のPBSで表面処理をしたC/C(Fig.2の4)では、被覆処理回数3回で重量減少開始は700℃、1000℃での重量減少率は72%であり、Si/B = 3/3 のPBSを用いた方が、高い耐酸化性を示した。

3.3 PBS被覆したC/Cの使用可能温度および時間

溶液ディップ法に比べ、より高いC/C残存率を示したPBS溶融法によりPBS被覆(3回処理)したC/Cの熱重量

分析を行い、600℃、650℃、700℃、750℃、800℃の各温度で所定時間保持した場合の重量減少率および重量減少開始温度について検討した。その結果をFig.3に示す。また、600℃、650℃および700℃保持の場合には、未処理C/Cの重量減少曲線も併せて示した。600℃で6時間保持した場合(Fig.3のa)には、54分後から重量減少が始まり、その重量

Fig.3 TG curves of C/C.

TG condition ; a : 600°C, 6h hold, 1 : PBS coated C/C, 2 : untreated C/C, b : 650°C, 6h hold, 1 : PBS coated C/C, 2 : untreated C/C, c : 700°C, 6h hold, 1 : PBS coated C/C, 2 : untreated C/C, d : 750°C, 6h hold, e : 800°C, 1h hold.

Table 1 TG analysis of C/C.

Coating Method	PBS (Si/B)	Coating times	Contents (wt%)		Starting temperature of weight loss (°C)	Weight loss (%)	Char yield of C/C (%)
			C/C	PBS			
Untreated	—	0	100	0	595	100	0
Immersion method	3/3	1	93	7*	756	88	6
		3	78	22*	770	68	14
		5	76	24*	780	61	19
PBS melting method	3/2	3	92	8	700	72	22
		1	99	1	760	87	12
		2	91	9	780	70	23
		3	94	6	800	62	34

* Including SiC powder

Table 2 TG analysis in case of hold for the prescribed temperature.

Thermogravimetry		Contents		Starting temperature of weight loss (°C)	Starting time of weight loss (min)	Weight loss (%)	
Temp. (°C)	Hold (h)	C/C (wt%)	PBS (wt%)			1h	6h
600	6	94.6	5.4	—	54	1	3
650	6	95.8	4.2	—	60	0	15
700	6	94.7	5.3	—	22	2	54
750	6	95.8	4.2	—	15	13	91
800	1	93.5	6.5	773	—	77	—

減少率は1時間後で1%, 6時間後でも3%と非常に小さいものであった。次に650℃ (Fig.3のb) では、重量減少の開始は650℃に保持を始めてから1時間後に起こり、6時間後の重量減少率は15%であった。700℃の場合 (Fig.3のc) には、22分後から重量減少が始まり、1時間後の重量減少率は2%であった。そして、750℃および800℃にそれぞれ保持した場合 (Fig.3のdおよびe) の1時間後の重量減少率は、これまでの場合よりも高くなり、750℃の場合では13%, 800℃では77%となった。これらの結果をまとめ、Table 2に示す。また、熱減量曲線を見ると、被覆処理品と未処理品の曲線の傾きが異なり、被覆処理品の方が傾きの小さいことがわかった。

また、未処理C/C、溶液ディップ法で調製した試料 (熱重量分析前) およびPBS溶融法で調製した試料 (熱重量分析後) の表面付着物をX線回折による分析を行った。その結果をFig.4に示す。PBS溶融法の場合には、熱重量分析後の試料の表面に付着しているPBSを削り取って分析を行った。X線回折の結果、被覆処理を行った試料では、炭素以外の回折線が見られた。それは、溶液ディップ法では充填材として含浸液中に添加した β -SiCとPBSの熱分解生成物で

ある SiO_2 および B_2O_3 が、また、PBS溶融法の場合には、 SiO_2 の回折線が認められた。

4. 考察

有機金属化合物のPBSを用いて、C/Cの耐酸化性向上について検討した。C/C表面への耐酸化防止膜の形成方法については、溶液ディップ法とPBS溶融法の2つの方法について実験を行った。 $\text{Si/B} = 3/3$ のPBSを用いて調製した試料の熱重量分析の結果から、C/Cの耐酸化性を高めるにはPBS溶融法の方が有効であった。中でもPBS溶融法による被覆処理を3回行った試料では、重量減少開始温度は800℃であり、1000℃での重量減少率は62%となった。また、その場合のC/Cの残存率は34%に達し、本実験中で最もよい結果を示した。この結果は、未処理のC/Cと比べると重量減少開始温度が205℃も高温側へシフトしており、高い耐酸化性の向上が認められた。C/C表面のPBS被覆層の様子は、SEMで観察すると粘稠なガラス質構造を示しており、溶液ディップ法の方が優れていると思われたが、熱重量分析の結果は逆であった。これは、表面の被覆膜中に微細なひび割れや空孔が存在しており、その被覆膜を通して容易に酸化が進行するからであろう。それに対して、PBS溶融法の場合には、被覆膜が不均質であるにもかかわらず、高い耐酸化性を示した。

また、PBS溶融法では、 Si/B の異なる2種類のPBSを使用してC/Cを被覆し、実験を行った。 $\text{Si/B} = 3/2$ のPBSで3回被覆処理した試料を用い、熱重量分析を行ったところ、重量減少開始は700℃から始まり、1000℃での重量減少率は72%であった。これより、ホウ素割合の高い $\text{Si/B} = 3/3$ の方が $3/2$ の場合より高い耐酸化性を示した。これはPBS中のホウ素成分が、C/Cの耐酸化性向上に影響を与えていることを示唆している。

被覆処理を行ったC/Cの使用可能温度および時間についての知見を得るために、所定温度に一定時間保持する条件で熱重量分析を行った。その結果、PBS溶融法で被覆処理した試料は、700℃までならば、1時間保持しても2%以下の重量減少率であった。750℃以上では、温度保持開始1時間後の重量減少率は、750℃の場合で13%, 800℃では77%と、700℃以下の場合と比べて著しく大きくなった。700℃で温度保持した場合の未処理品と被覆処理C/Cの熱減量曲線を比較すると、その重量減少の傾きが異なっていることがわかる。被覆処理品の傾きが小さくなっているのは、被覆膜の存在による酸化燃焼速度の遅延化のほか、PBSとの界面反応に伴うC/Cの難燃化現象が起きているためと思われる。X線回折図形からは、溶液ディップ法により調製されたC/C表面の被覆層は、 SiO_2 と B_2O_3 を含むことがわかる。そして、PBS溶融法で調製した試料を熱重量

Fig.4 X-ray diffraction profiles of C/C.

1 : untreated, 2 : immersion method (before TG analysis), 3 : PBS melting method (after TG analysis) .

分析を行い、その熱重量分析後の試料表面から、附着しているPBS層を取り除いたものに対するX線回折でも、 SiO_2 の回折線が認められた。この酸化物形成による耐酸化性向上と併せて、試料調製の熱処理の際、PBS中のケイ素およびホウ素がC/C表面から内部に拡散し、X線回折に現れない無定形状態の炭化物が、C/C表面に形成されたのではないかと思われる。

このように、C/Cの耐酸化性の向上は、表面に形成された被覆膜による酸化防止だけではなく、PBSのケイ素およびホウ素の拡散反応による、C/Cの難燃化が大きく寄与していると考えられる。

文 献

- 1) E.Yasuda, Sei-Min Park, T.Akatsu and Y.Tanabe, 日本学術振興会 第117委員会資料 117-226-C2.
- 2) 田辺靖博, 朴世敏, 赤津隆, 岡田雅樹, 安田榮一, 第19回炭素材料学会年会, 1992.12.2-4, 3B10.
- 3) 朴世敏, 安田榮一, 赤津隆, 田辺靖博, 第20回炭素材料学会年会, 1993.12.1-3, 2C11.
- 4) 小林和夫, 前田和敏, 佐野秀明, 内山休男, 炭素 1992 [No.151] 20-26.
- 5) 舟橋博幸, 内山休男, 成会明, 小林和夫, 第19回炭素材料学会年会, 1992.12.2-4, 1B12.
- 6) 田木康之, 小林和夫, 内山休男, 成会明, 第19回炭素材料学会年会, 1992.12.2-4, 3A10.
- 7) 樋口一喜, 小林和夫, 内山休男, 成会明, 佐野秀明, 第20回炭素材料学会年会, 1993.12.1-3, 3C08.
- 8) K.Kobayashi, H.Sano, K.Maeda, Y.Uchiyama, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **100** [4] (1992) 398-403.
- 9) K.Kobayashi, K.Maeda, H.Sano, Y.Uchiyama, *Congress Book of Heat & Surface'92*, Kyoto (1992) 257-260.
- 10) K.Maeda, H.Sano, H.M.Cheng, Y.Uchiyama, K.Kobayashi, *Proceeding of the 9th Korea-Japan Seminar on New Ceramics*, Kyongju, Korea (1992) 251-254.
- 11) 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 [No.159] 192-196.
- 12) 星井進介, 小島 昭, 下田光春, 大谷杉郎, 佐藤 佐, 中井戸靖明, 長谷川良雄, 炭素 1994 [No.161] 23-30.