

研究紹介

SiC被覆炭素粒子の耐酸化性に及ぼす炭素官能基の影響

1 はじめに

れんが原料として使用される炭素の酸化開始温度は400-700℃であり、れんが使用温度の約1500℃と比較して低く、炭素の耐酸化性が問題になることがある。炭素の耐酸化性の向上の方法のひとつとして、炭素粒子の酸化物、炭化物および窒化物等による被覆がある。炭素と被覆膜との接着力は炭素原料が保有する官能基と密接な関係があると示唆されている。本研究では、被覆材にSiCを用いて、炭素の官能基と耐酸化性（接着力）との関係性について検討を行った。

2 実験

表1にSiC前駆体および炭素源の詳細を示す。炭素源として2種のカーボンブラック造粒体および1000℃で炭化させた木炭を用いた。これら炭素を100℃-12時間で乾燥し、SiC前駆体のポリマーおよびSiO₂前駆体のモノマーをそれぞれ含浸した。含浸・乾燥後、270℃、4時間、大気中で熱処理した。SiC被膜は、1200℃-1h-Ar中（ポリマー含浸）および1400℃-2h-Ar中（モノマー含浸）でそれぞれ熱処理することで形成させた。熱処理後のSiC被覆炭素の耐酸化性は、大気中での重量減少開始温度をTG-DTAにより測定し、この測定温度を用いて比較した。

また、炭素原料の官能基はTPD-MS法を用いて分析した。TPD-MS法とは、乾燥させた粉末を不活性ガス雰囲気下で徐々に加熱し、発生したガスの分子量と発生温度から保有する官能基を推定する手法である。

表1 原料の詳細

サンプル名	主な特性
SiC前駆体 (液体)	ポリカルボシラン系 高粘性、ポリマー、 直接SiC生成
	TEOS 低粘性、モノマー、 炭素還元反応でSiC生成
炭素 (100℃-24 h)	Carbonblack-1 平均粒径:75nm、比表面積:30m ² /g Carbonblack-2 平均粒径:66nm、比表面積:27m ² /g Woody Carbon 平均粒径:4000nm、比表面積:700m ² /g

表2 被覆後炭素の耐酸化性および重量減少率

SiC-Precursor (weigh loss)	Carbon black-1		Carbon black-2		Woody carbon	
	granulation	-100μm	granulation	-100μm	grain	-100μm
Polymer	707℃ (65.6%)	707℃ (64.2%)	714℃ (68.8%)	707℃ (69.1%)	606℃ (52.9%)	600℃ (55.1%)
Monomer	721℃ (99.0%)		623℃ (98.7%)		595℃ (91.7%)	

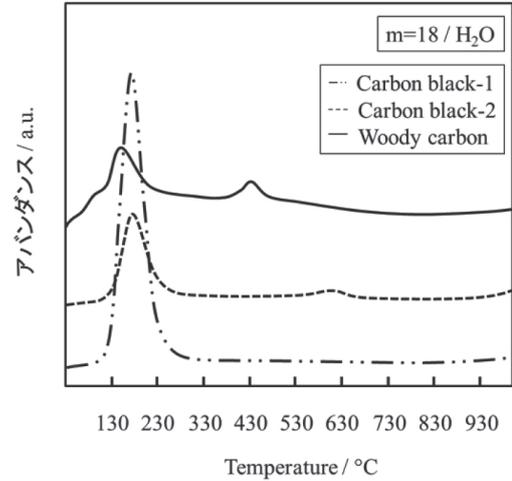


図1 各炭素源のTPD-MS (m=18) の測定結果

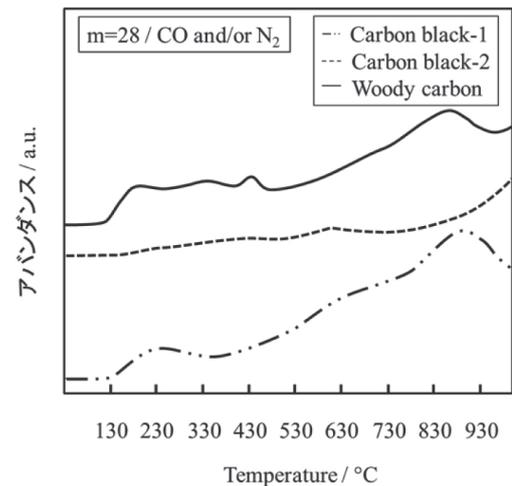


図2 各炭素源のTPD-MS (m=28) の測定結果

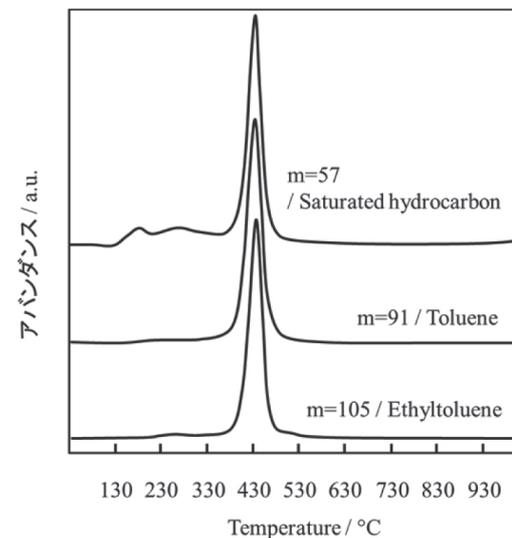


図3 木炭のTPD-MSの測定結果

AyL

表2に酸化開始温度を示す。ポリマーで被覆させた場合、被覆粒子の耐酸化性は木質炭素が最も低く、2種のカーボンブラックはほぼ同等であった。それに対して、モノマーで被覆した場合は、3種の炭素原料間で差が見られ、カーボンブラック-1>カーボンブラック-2>木質炭素の順で高くなった。

図1～4に各炭素原料におけるTPD-MSの結果を示す。最も耐酸化性が低かった木質炭素は430 (m=18(H₂O)、m=28(COあるいはN₂))、m=57(飽和炭化物)、m=91(トルエン)、m=105(エチルトルエン)といった分子量が大きいガスの発生が確認された。また、カーボンブラック-2においてもm=57のガスの発生が若干確認された。

図4 カーボンブラックのTPD-MS (m=57) の測定結果

Byo

図5にTPD-MSの測定結果から推測した各炭素の骨格構造の概略図を示す。木質炭素は、炭素骨格の崩壊に起因すると思われる分子量の大きいガスが発生しており、炭素骨格が非常に弱いと推測される。m=57のガス種はカーボンブラック-2でも発生していることから、カーボンブラック-2も炭素骨格が弱い部分を含むと推測される。炭素骨格の強弱とモノマー含浸時の耐酸化性の高低は対応し、被覆炭素粒子の耐酸化性は炭素構造と密接な関係があることが示唆された。

図5 TPD-MSの測定結果から推測した各炭素の骨格構造

表2より、モノマー含浸における被覆炭素の最大重量減少率は90%以上であるのに対し、ポリマー含浸時では50-70%であった。大気中において、炭素は全てCOガスになるため重量減少率は100%を示すはずであるが、SiC被覆炭素ではいずれの条件においても100%に到達しなかった。この差分をSiCとみなすと、ポリマー含浸では厚く、強固なSiC被覆膜が形成されていることが推測される。SiCの生成量と、ポリマー含浸時の耐酸化性の結果より(カーボンブラック-1=カーボンブラック-2>木質炭素)、厚く強固な被覆膜が形成された場合は耐酸化性におよぼす官能基の影響は低くなることが示唆された。

図6 推測されるSiC被覆炭素の構造と酸化過程の概略図

以上の結果より、図6に示すことが推測される。SiC被覆炭素は、ポリマーの様な厚い酸化膜を形成するSiC前駆体を用いると炭素が強固にシールされ膜の破損に至らず耐酸化性が向上する可能性がある。逆に、モノマーの様な薄い酸化膜を形成するSiC前駆体を用いると炭素は強固にはシールされず、SiC膜合成時の熱処理等の熱履歴を受けた際に発生する炭素骨格構造の崩壊が膜を破損し、その結果として耐酸化性が低くなる。

†qŠ

炭素をSiCで被覆することで耐酸化性は向上し、その耐酸化性は粉碎してもほぼ維持される。また、被覆膜が薄い場合は、炭素骨格に由来する官能基を多く有する炭素原料ほど耐酸化性は低くなるが、被膜が厚くなると官能基の影響は小さくなる。

(主任研究員 前田 朋之)