(平成6年5月10日受理)

炭素化したアクリル繊維の構造

東京工業大学有機材料工学科 塩谷正俊・高久 明

Structure of Carbonized Acrylic Fibers

Masatoshi Shioya and Akira Takaku

Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan.

Abstract: The structure of carbons derived from acrylic fibers was analyzed by examination of structural peculiarities, i. e., anisotropy and distortions in the crystal. Changes in the structure of these fibers during the carbonization process and their dependence on stabilization conditions were investigated. During the carbonization process, a fiber structure was developed through a process whereby carbons in unorganized regions were gradually incorporated into crystallites as the carbonization temperature was increased. A marked increase in the fractions of crystallites and a discontinuous increase in the density of unorganized regions were observed at temperature of about 800 °C, where growth of carbon layers associated with nitrogen elimination took place. Regularity in carbon layer stacking normal to the layer plane markedly increased at 1100 °C. The microvoids in carbonized fibers were not those present in the stabilized fibers. At early stages of the carbonization process, the microvoids quickly disappeared, and at 800 °C, they were recreated during the development of the carbon structure. Stabilization of the acrylic fibers minimizes loss of mass during the carbonization process. However, crosslinks formed by the stabilization prevented growth of carbon crystallites. Hence, as the degree of stabilization increased, the stacking height and the fractions of the crystallites in the carbonized fibers decreased, while the density and the fractions of unorganized regions increased. When the density of the stabilized fibers exceeded about 1.4 g·cm⁻³, the excess oxygen uptake was eliminated as decomposition gases formed during the carbonization process, and the fractions of the microvoids in the carbonized fibers was increased.

(Received May 10, 1994)

1. 諸 言

ポリアクリロニトリル (PAN) を200~300 °Cの空气中で熱処理すると熱的に安定な梯子状高分子となり、これを非酸化性雰囲気中で高温処理することによって高い収率で炭素を得ることができる。このためPANは炭素繊維の主要な出発物質であるだけでなく、機能性炭素フィルムや多孔性炭素の出発物質として期待されている[1]。

PANを出発物質として種々の高機能性材料を製造するためには、炭素化過程において発現する構造を詳細に検討することが必要である。PAN系炭素繊維製造過程における構造変化ならびにその処理条件依存性については、これまでに多くの報告がある[2-5]。その中でX線回折は古くから構造解析に用いられている有力な手段で

ある。しかし、PANおよびPANから得られる炭素は結晶の乱れが大きいために通常の3次元結晶を解析する手法を適用することができず、測定結果の解釈にしばしば不十分な点が見うけられる。

PAN繊維の広角X線回折は赤道方向に結晶性反射を生じるが、子午線方向には明瞭な反射が観測されない。このことからPAN繊維の結晶は、螺旋状分子が形成する1次元格子が繊維軸と平行に集合した構造をとっており、結晶の繊維軸方向の秩序性は極めて低いと考えられている[6-8]。PANを比較的低温の空气中で熱処理すると分子の環化反応が起こり、環化分子の積層に基づくX線回折が生じるようになる。この処理によって分子が熱的に安定化されるので、この処理を熱安定化処理と呼ぶ。環化した分子は炭素化処理によって平面性の高い炭素網面へと成長する。PANから得られる炭素の結晶はこれ

らの2次元格子が平行に積層した構造を有しているが、PANは基本的に難黒鉛化性であり、炭素網面と平行な方向に大きな積層の乱れを含んでいる。このような炭素の構造を乱層炭素構造と呼ぶ。この積層の乱れにより、乱層炭素の逆格子像は3次元結晶に対する逆格子点とは大きく異なったロッド状の強度分布を示す[9-11]。乱れの大きな結晶からのX線反射をBraggやSherrerの式等により解析した場合には、得られた構造パラメータには大きな誤差が含まれていると考えられる。

PANから得られる炭素には、結晶の他に未だ結晶に取り込まれていない炭素から成る無秩序な領域やマイクロボイドが存在しており、これらの構造要素が炭素の物性に与える影響は無視できない。PAN繊維から得られる炭素ではマイクロボイドの形状の異方性が高く、従って、小角X線散乱からマイクロボイドを解析する場合には異方性を考慮した解析法を用いなければならない[12]。

本研究では、PAN繊維の炭素化過程における構造変化を結晶の乱れや構造の異方性を考慮して検討した。また、熱安定化の程度が炭素の構造に及ぼす影響を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

メチルアクリレートをモノマーの主成分とするアクリロニトリル・コポリマ繊維を出発原料とした。繊維の化学組成はC, 67.2; N, 24.9; H, 5.9; O, 2.0 wt%であり、密度は $1.18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ である。この繊維は1000本の連続繊維が集合した161 texの繊維束を成している。

2.2 熱安定化及び炭素化処理

PAN繊維を熱風循環炉を用いて連続的に熱安定化した。繊維の供給及び巻き取りは同一の速度で行った。熱風循環炉の温度は $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度で制御した。

熱安定化した繊維束を連続的に炭素化炉に通過させて炭素化した。繊維の供給及び巻き取りは同一の速度で行った。炉内には窒素ガスを流入させ、炭素化雰囲気中の酸素濃度を10 ppm以下に抑えた。

炭素化温度の上昇に伴う構造変化を調べるために、 240°C で130 min熱安定化したPAN繊維を $400\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で2 min炭素化した。このときの熱安定化繊維の密度は $1.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であった。また、熱安定化条件と炭素繊維の構造の関係を調べるために、 $240, 255$ 及び 270°C の温度で種々の時間熱安定化したPAN繊維を 1200°C の温度で4 min炭素化した。

2.3 広角X線回折

約20000本の繊維を引きそろえ、金型を用いて断面が矩形となるように成形してX線測定用の試料を作製した。

この試料に対して理学電機株式会社製X線回折装置、繊維試料台及びNiフィルタでろ過した $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて広角X線回折を行った。回折角方向の強度分布は位置敏感型比例計数管(PSPC)を用いて、ピーク回折角において対称透過となるように試料を配置して測定した。方位角方向の強度分布は比例計数管を用いて、対称透過法によって測定した。結晶性物質のX線反射が試料によって減衰される割合を測定して試料のX線吸収率を求め、この値から試料厚を計算した。

2.4 小角X線散乱

小角X線散乱は広角X線回折に用いた試料に対して、理学電機株式会社製X線回折装置、PSPC、波高分析器ならびに $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて測定した。入射X線はピンホールコリメーションとし、PSPCに高さ制限スリットを装着せずに測定を行った。測定した散乱強度に対して空気散乱、試料厚ならびに試料のX線吸収率に関する補正を施した。

2.5 密 度

熱安定化したPAN繊維の密度をノルマルヘプタン及び二臭化エチレンを用いた密度勾配管により測定した。炭素化したPAN繊維の密度は、密度に応じてノルマルヘプタン及び二臭化エチレンあるいは四塩化炭素及び二臭化エチレンを用いた浮沈法により測定した。測定温度は 30°C とした。

2.6 元素分析

元素分析は繊維を真空乾燥器で充分乾燥した後、柳本CHNコーダ、MT-2型を用いて行った。C, N及びHの重量分率を求め、残量をOの重量分率とした。

3. 結果と考察

3.1 結晶構造

3.1.1 炭素化温度依存性

黒鉛結晶は炭素網面がABAB型の規則的なずれを伴って積層したものである。黒鉛結晶の広角X線回折には炭素網面に垂直な方向の積層の周期性に起因する001反射と、炭素原子の位置の3次元的な周期性に起因する多くのhkl反射が生じる。これに対して炭素網面が網面と平行な方向にランダムに乱れて積層した乱層炭素では、炭素原子の位置の3次元的な周期性が存在しないので、hk0反射以外のhkl反射は生じない。

乱層炭素の逆空間像は、逆空間の原点を通る網面法線上では3次元結晶の逆空間像と同様に、網面間隔の逆数の周期で配列した001逆格子点列となる。しかしこれ以外の領域では炭素網面単独の逆格子点像と同様に、網面に垂直に伸びたロッド状の逆空間像を形成する。このロッドは2つの指標h及びkによって示されるので、この

ロッドに起因する反射をhk反射と呼ぶ。また、このロッドが逆空間内の $l=0$ の平面と交わる点は、黒鉛結晶におけるhk0逆格子点の位置に対応する。

乱層炭素が集合した繊維の逆空間像は、個々の乱層炭素の逆空間像を繊維内での乱層炭素の配向分布に応じて重ね合わせたものとして得られる。まず、繊維に含まれる乱層炭素の中で網面法線が繊維の特定の半径方向に向いた乱層炭素を考えると、これらの乱層炭素のa軸及びb軸は網面法線の回りに均一に分布している。従って、これらの乱層炭素の逆空間像を重ね合わせると、ロッドを網面法線の回りに回転してできるチューブ状の逆空間像となる。次に、乱層炭素の網面法線は繊維軸の回りに均一に分布することから、繊維のいかなる半径方向についてもこのようなチューブが存在する。これらを重ね合わせた逆空間像は、チューブを繊維軸の回りに回転して得られる、中心に球形の空隙を有する平板状の逆空間像となる。さらに、乱層炭素の網面法線は繊維軸に対して、繊維の半径方向にピークを持つ分布関数に従って分布している。従って、最終的な繊維の逆空間像は、このような平板を配向分布関数に従って傾けて重ね合わせた強度分布となる。

このような逆空間像に対応してhk反射の回折角方向の強度分布は、平板状の逆空間像中央の空隙内部では強度が0であり、空隙の縁に達すると強度が急激に増加し、空隙外部では平板の縁に近づくにつれて強度が減少するような強度分布となる。このためhk反射ピークは格子定数からBraggの式に基づいて計算される回折角よりも高角度側にシフトし、反射の広がりには結晶サイズからSherrerの式に基づいて計算される値よりも回折ピークの高角度側でブロードになる[9-11,13]。

本研究の条件で炭素化した繊維については、いずれの場合においても002赤道反射、10及び11子午線反射以外の反射は極めて散漫であった。hkl反射が生じないことから結晶子は乱層炭素構造を形成していることがわかる。

炭素網面内の(11)面間隔 d_{11} は、11反射のピーク回折角 $2\theta_{11}$ から次式によって求められる[14,15]。

$$d_{11} = \frac{\lambda}{2\sin(\theta_{11} - \delta\theta_{11})} \quad (1)$$

ただし、 λ はX線の波長であり、 $\delta\theta_{11}$ は逆空間像の特異性に起因するピーク回折角の補正因子である。無配向炭素についてはWarren[9]によって補正因子の値が計算されているが、炭素繊維では配向分布も考慮した値を用いなければならない。そこで、炭素網面の広がり及び結晶配向度の実測値ならびに黒鉛の格子定数に基づいてhk反射強度分布のシミュレーション[14,15]を行っ

Fig. 1 Values of 11 plane spacing d_{11} , 002 plane spacing d_{002} , layer extent parallel to the fiber axis L_a , and stacking height L_c for carbonized PAN fibers plotted against carbonization temperature.

て、 $\delta\theta_{11}$ を求めた。炭素化温度と d_{11} の関係をFig. 1に示す。 d_{11} は炭素化温度によらずほぼ黒鉛結晶の(11)面間隔、0.1231 nmに近い値をとることがわかる。

001反射に関しては3次元結晶の場合と同様に、ピーク回折角にBraggの式を適用して炭素網面の面間隔 d_{002} が求められると考えられる。しかし、Braggの式を用いて市販されている種々のPAN系及びピッチ系炭素繊維の d_{002} を求めると、いずれの繊維でも004反射から求めた値は002反射から求めた値に比べて小さく評価される。このことは、炭素網面に垂直な方向の積層の周期性は完全ではなく、Hosemannの第2種の乱れを含んでいることを示唆している[16]。すなわち d_{002} は、相互に隣接する炭素網面のすべての組み合わせについて一定ではなく、ある分布関数に従って分布している。そして、1つの結晶の中である枚数の炭素網面を隔てた2つの炭素網面の距離の分布は、両者を隔てる炭素網面の数が増えるほど広がる。このような場合001反射は高次の反射ほど高角度側にシフトし、かつブロードになる。Hosemannの第2種の乱れを考慮すると、平均網面間隔 d_{002} は001反射のピーク回折角 $2\theta_{001}$ から次式によって求められる[14,15]。

$$\frac{\lambda}{2\sin\theta_{001}} = 2d_{002} - \frac{\pi^2}{3} \frac{\tau_c^3 \sigma_c^3}{d_{002}^2} l^2 \quad (2)$$

ここで、 l は反射次数、 σ_c は d_{002} の分布の標準偏差、 τ_c は d_{002} の分布の非対称性を示すパラメータである。 d_{002} の分布関数が平均値を中心とする対称な関数であれば $\tau_c = 0$ であり、 d_{002} の大きな側により長い裾を引く関数であれば $\tau_c > 0$ 、 d_{002} の小さな側により長い裾を引く関数であれば $\tau_c < 0$ となる。炭素繊維については一般に τ_c は正の値をとる [17]。従って、複数の反射について式2の左辺を l^2 に対してプロットして得られる直線から、 d_{002} と $\tau_c \sigma_c$ が求められる。

本研究の条件で炭素化した繊維は 002 反射以外の 001 反射が極めて散漫であった。そこで、式2右辺第2項を省略した Bragg の式によって見掛けの d_{002} を求めた。炭素化温度と d_{002} の関係を Fig. 1 に示す。見掛けの d_{002} は 1100°C において増大している。このことは、炭素化温度が 1100°C に達すると網面法線方向の積層の秩序性が急激に増大することを示唆している。 1200°C で炭素化した繊維と結晶積層厚がほぼ等しい市販の PAN 系炭素繊維については、式2と後述する式4から $d_{002} = 0.3494 \text{ nm}$ 及び $\tau_c = 1.78$ が得られている [16]。 $400 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度域において d_{002} 及び τ_c が同程度の値であると仮定すると、式2より 400°C では $\sigma_c = 0.028 \text{ nm}$ 、 1200°C では $\sigma_c = 0.022 \text{ nm}$ と計算される。

Fig. 1 において d_{11} が黒鉛結晶よりも僅かに小さい値を示している理由としても、炭素網面内の原子配列に Hosemann の第2種の乱れが存在することが考えられる。

逆空間像の特異性に起因する hk 反射の広がりがあるピークの低角度側で小さいことに注目すると、繊維軸方向の炭素網面の広さ L_a は子午線方向の 11 反射の強度分布から次式によって求められる [14, 15]。

$$L_a = \frac{0.26 \lambda}{\sin \theta_{11}^h - \sin \theta_{11}^l} \quad (3)$$

ただし、 $2\theta_{11}^l$ はピークの低角度側で回折強度がピーク強度の $1/2$ になる回折角である。炭素化温度と L_a の関係を Fig. 1 に示す。 800°C 以上の温度域で炭素化温度の上昇に伴い L_a が顕著に増大する。

炭素網面の積層における網面法線方向の乱れを考慮すると、結晶の積層厚 L_c と 001 反射の広がりとの関係は次式で与えられる [14, 15]。

$$\frac{\pi (\sin \theta_{001}^h - \sin \theta_{001}^l)^2}{\lambda^2 \ln 2} = \frac{1}{L_c^2} + \frac{\pi^4 \sigma_c^4}{16 d_{002}^6} l^4 \quad (4)$$

ただし、 $2\theta_{000}^h$ 及び $2\theta_{001}^l$ は、それぞれピークの高角度側と低角度側で回折強度がピーク強度の $1/2$ になる回折角である。従って、複数の反射について式4の左辺を l^4 に対してプロットして得た直線から、 L_c と σ_c が

Fig. 2 Crystallite orientation parameter Π for carbonized PAN fibers plotted against carbonization temperature.

求められる。式4右辺第2項を省略した Sherrer の式によって求めた見掛けの L_c を炭素化温度に対して Fig. 1 に示す。炭素化温度による L_c の変化は小さい。式4から知られるように、 σ_c が大きいと見掛けの L_c は実際の値に比べて小さく評価される。しかし、先述の σ_c を用いて計算した L_c の値と、Fig. 1 に示した見掛けの L_c の値の相違は高々3%であった。

002 反射の方位角方向の強度分布の半価幅を $\Delta\xi$ とすると、結晶配向度 Π は次式で求められる [14, 15]。

$$\Pi = 1 - \frac{\Delta\xi}{\pi} \quad (5)$$

炭素化温度と Π の関係を Fig. 2 に示す。 Π は炭素化温度の上昇に伴い、 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ を境にして2段階的に増加することがわかる。すなわち、比較的低温の炭素化による Π の増加は 700°C で一旦飽和し、 L_a の増加が起こる 800°C 以上の温度域で再び Π が増加している。

Watt ら [18] は炭素化過程で発生するガスの分析から炭素化温度と主たる構造変化の関係について、 400°C 程度では分子間の脱水による架橋、 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ では脱水素による架橋、 800°C より高温では脱窒素による架橋が生じると説明している。種々の温度で炭素化した PAN 繊維を構成する C, N, H 及び O の重量分率を炭素化温度に対して Fig. 3 に示す。N の分率の変化は 800°C 以下では極めて小さいが、 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度域で急激に減少している。約 800°C 以上の温度域における炭素網面の広さならびに配向の増加は、脱窒素をとめないながら2次元的な平面分子が成長することに基づくといえる。また、O の分率は 800°C までの温度において大きく減少するが、 1000°C 以上の温度においても再び著しい減少が起こっている。この変化は 1100°C における面法線方向

Fig. 3 Weight fractions of C, N, H and O for carbonized PAN fibers plotted against carbonization temperature.

Fig. 4 Density of stabilized PAN fibers plotted against stabilization time. Stabilization temperatures are (○) 240 °C, (△) 255 °C and (□) 270 °C.

の積層の秩序性の増加、及び後述するマイクロボイドの分率の急激な増加と関連すると推察される。

3.1.2 熱安定化条件依存性

PAN 繊維の熱安定化過程では PAN 分子のニトリル側鎖の付加的重合によって部分的に環化された分子構造が形成され^[2], 酸素が関与する反応によって環化した分子の芳香化ならびに分子間架橋が生じる^[19]。PAN 繊維を種々の温度で熱安定化処理したときの処理時間に対する繊維密度の変化を Fig.4 に示す。熱安定化温度が一定である場合には処理時間が長くなるにつれて繊維密度が増大しており、この関係は熱安定化温度が高いほど短

Fig. 5 Values of 11 plane spacing d_{11} , 002 plane spacing d_{002} , layer extent parallel to the fiber axis L_a , and stacking height L_c for carbonized PAN fibers plotted against density of stabilized fibers. Stabilization temperatures are (○) 240 °C, (△) 255 °C and (□) 270 °C.

Fig. 6 Crystallite orientation parameter Π for carbonized PAN fibers plotted against density of stabilized fibers. Stabilization temperatures are (○) 240 °C, (△) 255 °C and (□) 270 °C.

時間側にシフトしている。熱安定化繊維の密度は熱安定化温度—時間条件とは無関係に繊維の構成元素の分率と一義的な関係にあることから、熱安定化繊維の密度を熱安定化の程度を示すパラメータとして用いることができる^[20]。高久ら^[21]は本研究に用いた PAN 繊維に対する熱安定化条件と炭素繊維の力学的性質の関係を検討している。これによると、熱安定化繊維の密度が $1.38 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下である場合には炭素化過程における質量減少が大きく、引張強度の高い炭素繊維を得るためには熱安

定化繊維の密度を $1.34 \sim 1.39 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ とすることが最適であることを得ている。

熱安定化条件が異なる種々の炭素繊維について、3.1.1と同様な方法によって d_{111} 、 d_{002} 、 L_a 、 L_c ならびに Π を求めた。これらの値を熱安定化繊維の密度に対してFig. 5及び6に示す。熱安定化条件による d_{111} 、 L_a 及び Π の変化は小さい。しかし、熱安定化の程度が高くなるにつれて d_{002} は増大し、 L_c は減少する傾向にある。このことは、熱安定化の程度が低いほど熱安定化過程において生じる分子間架橋が少なく、炭素化過程において網面の積層が発達し易いことを示している。

3.2 ミクロボイド構造

3.2.1 炭素化温度依存性

炭素繊維の小角X線散乱像は赤道方向に伸びたストリーク状であり、このことから繊維軸方向に長い針状のミクロボイドが存在することがわかる。この小角X線散乱像を赤道方向に走査すると、散乱角の増加とともに単調に減少する散乱強度分布が得られる。この強度分布から、以下のように定義されるミクロボイドのサイズパラメータ、 S_3 、 R_3 、 l_2 及び l_3 を求めることができる[12,15,22]。

S_3 : ミクロボイド内部の任意の点を通り、繊維軸に垂直なミクロボイド断面の平均面積

R_3^2 : ミクロボイド内部の任意の点を通り、繊維軸に垂直なミクロボイド断面の慣性半径の2乗に、その断面積の重みをつけて平均した値

l_2 : ミクロボイド内部の任意の点を通り、繊維軸に垂直な直線がそのミクロボイドによって切り取られる線分の平均長さ

l_3 : 繊維軸に垂直でミクロボイドの輪郭を両端とする任意の線分の平均長さ

これらのサイズパラメータは定義がやや複雑であるが、繊維構造が円筒対称性を有すること以外はミクロボイドの形状やサイズの分布について何等の仮定も設けずに、散乱強度分布から直接求められるパラメータである。試料からカメラ長さの距離にある散乱強度の測定面において、散乱角 θ の点を原点として赤道方向に x 軸を定める。測定においてはPSPCに高さ制限スリットを取り付けていないので、ある位置 x における赤道散乱強度 $I(x)$ は、この位置における繊維軸方向の散乱強度分布を積分した値として得られる。ミクロボイドのサイズパラメータは以下のように求められる。

低角度領域において $\ln I(x)$ を x^2 に対してプロットすると直線が得られる。この直線の切片と傾きから次式によって S_3 及び R_3 が計算される。

$$\ln I(x) = -\frac{2\pi^2 R_3^2}{\lambda^2 L^2} x^2 + \ln S_3 + \ln \left(\frac{2\pi}{\lambda^2 L^2} \int_0^\infty I(x) x dx \right) \quad (6)$$

l_2 は次式のように計算される。

$$l_2 = \frac{\lambda L \int_0^\infty I(x) dx}{\pi \int_0^\infty I(x) x dx} \quad (7)$$

高角度領域において $I(x)^{-2/3}$ を x^2 に対してプロットすると直線が得られる。この直線の傾きから次式によって l_3 が計算される。

$$I(x)^{-2/3} = \left(\int_0^\infty I(x) x dx \right)^{-2/3} \left(\left[\frac{2\pi l_3}{\lambda L} \right]^{2/3} x^2 + \left[\frac{\lambda L}{2\pi l_3} \right]^{4/3} \right) \quad (8)$$

以上のように求められるサイズパラメータは、ミクロボイドの断面サイズに種々の重み付けをして平均した値であるので、これらのサイズパラメータを比較することにより断面形状や断面サイズの分布に関する知見を得ることができる。たとえば、繊維軸と垂直なミクロボイド断面が円とみなせる場合には、これらのサイズパラメータは以下の式で示される[22]。

$$S_3 = \pi \frac{\langle r^4 \rangle}{\langle r^2 \rangle} \quad (9)$$

$$R_3^2 = \frac{1}{2} \frac{\langle r^6 \rangle}{\langle r^4 \rangle} \quad (10)$$

$$l_2 = \frac{16}{3\pi} \frac{\langle r^3 \rangle}{\langle r^2 \rangle} \quad (11)$$

$$l_3 = \frac{\pi}{2} \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r \rangle} \quad (12)$$

ただし、 r は繊維軸に垂直な任意のミクロボイド断面の半径であり、 $\langle \rangle$ は平均操作を示す。 r が2つの分布パラメータで規定される関数に従って分布している場合には、上記のサイズパラメータはいずれも2つの分布パラメータを用いて表わすことができる。従って4つのサイズパラメータの内の2つから分布パラメータを決めることができる。さらに、この分布パラメータを用いて残りの2つのサイズパラメータを計算することができる。この計算値を測定値と比較することにより、ミクロボイド断面を円形と仮定したこと及び分布関数の妥当性を評価することができる。ここで、 S_3 、 R_3 及び l_2 はミクロボイド内部の電子密度の揺らぎに不敏感なパラメータであるが、 l_3 は電子密度の揺らぎによって値が変化するパラメ

ータである。従って、マイクロボイド内部に電子密度の揺らぎが存在する場合には、分布パラメータから計算した l_3 の値を測定値と比較することによって、次式のように定義される電子密度の揺らぎ ϵ を求めることができる [15, 22]。

$$\epsilon = \frac{\Delta \rho_p}{\langle \Delta \rho \rangle} \quad (13)$$

ただし、 $\langle \Delta \rho \rangle$ は固体に対するマイクロボイド内部の電子密度差の2乗平均平方であり、 $\Delta \rho_p$ はマイクロボイド-固体境界部分での両者の電子密度差である。マイクロボイドの電子密度に揺らぎがない場合には $\epsilon = 1$ であり、たとえばマイクロボイド内部に何らかの物質が存在する等の理由により $\Delta \rho_p > \langle \Delta \rho \rangle$ である場合には $\epsilon > 1$ となる。結果的に ϵ は S_3 、 R_3 及び l_3 の測定値から以下のように計算される [15, 22]。

$$\epsilon = \left[\frac{\pi S_3 \{ \Gamma(4/\alpha) \}^3}{4 l_3^2 \{ \Gamma(3/\alpha) \}^2 \{ \Gamma(6/\alpha) \}} \right]^{1/4} \quad (14)$$

ただし、 Γ はガンマ関数であり、 α は次式を満足する数値である。

$$\frac{S_3}{R_3^2} = \frac{2\pi \{ \Gamma(6/\alpha) \}^2}{\Gamma(4/\alpha) \Gamma(8/\alpha)} \quad (15)$$

式14及び15は繊維軸に垂直なマイクロボイドの断面形状を円と仮定して得られる式であるが、式14によって計算した ϵ の値は断面形状が楕円であると仮定した式に基づいて計算した ϵ の値とほぼ一致する [22]。

種々の温度で炭素化した繊維に含まれるマイクロボイドの S_3 、 R_3 及び l_2 を炭素化温度に対して Fig. 7 に示す。400 °C で炭素化した繊維に存在していたマイクロボイドは、炭素化温度を500 °C まで上昇すると一旦消失する。炭素化温度が800 °C に達するとマイクロボイドが再び生成し、 l_2 の変化から知られるように、800 °C 以上の温度域では炭素化温度の上昇に伴ってマイクロボイドの断面サイズが増加することがわかる。1100 °C 以上の温度域では l_2 は増加するが S_3 及び R_3 は減少する傾向にある。式9~12から知られるように、 l_2 と比較して S_3 及び R_3 はマイクロボイドのより大きな断面のサイズが強調される量である。従って、断面サイズの平均値が増加しても、断面サイズの分布が小さくなってより大きな断面の割合が減少すると S_3 及び R_3 が小さくなる。1100 °C 以上の温度域での S_3 及び R_3 の減少は、この温度域で断面サイズがかなり均一なマイクロボイドが多数生じたことを意味している。既報 [15, 22] に示した断面サイズの分布関数に基づく、断面半径の分布の標準偏差は1000 °C では1.1、1200 °C で

Fig. 7 Values of average cross-sectional area S_3 , average radius of gyration R_3 , average chord length l_2 and fluctuation in electron density ϵ of microvoids in carbonized PAN fibers plotted against carbonization temperature.

は0.81と計算される。

PAN 繊維の紡糸工程においては凝固過程でフィブリル構造が形成され、フィブリル間に多数のマイクロボイドが生じる [23]。PAN 繊維を熱安定化処理すると熱安定化の進行にともないマイクロボイドは減少し、熱安定化繊維の密度が約 $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ に達するとマイクロボイドは消失する [24]。しかし、本研究の熱安定化条件では熱安定化繊維中に未だかなりの量のマイクロボイドが残存している。400~500 °C の炭素化温度域では、一部環化した分子の線状セグメントのミクロブラウン運動によって体積収縮が可能であるために、炭素化処理によって熱安定化繊維に存在していたマイクロボイドが減少する。炭素化温度が800 °C に達すると脱窒素反応により剛直性の高い炭素網面の成長が起こり、炭素化による固体の密度増加とガス状分解物の放出に見合った繊維の巨視的な体積収縮が阻害され、マイクロボイドが成長すると推定される。

種々の温度で炭素化した繊維のマイクロボイドの ϵ の値を炭素化温度に対して Fig. 7 に示す。500~900 °C の温度で炭素化した繊維については高角度領域の小角 X 線散乱強度が著しく低いために、 ϵ が十分な精度で得られなかった。炭素化温度が低い繊維ではマイクロボイド内部に何等かの物質が存在するか、あるいはマイクロボイド-固体境界部分に酸素等が存在していてこの部分の電子密度が局所的に高いことが示唆される。炭素化温度が高くなるとマイクロボイド内部の電子密度の分布は均一になる。市販されている PAN 系及びピッチ系の炭素繊維に関して

Fig. 8 Values of average cross-sectional area S_3 , average radius of gyration R_3 , average chord length l_2 and fluctuation in electron density ϵ of microvoids in carbonized PAN fibers plotted against density of stabilized fibers. Stabilization temperatures are (○) 240 °C, (△) 255 °C and (□) 270 °C.

は、炭素化の程度が高い繊維ほど ϵ が低くなって1に近づく傾向が見られるが[16]、Fig. 7に示した炭素化温度と ϵ の関係もこの傾向と一致している。

3.2.2 熱安定化条件依存性

熱安定化条件が異なる種々の炭素繊維のマイクロボイドの S_3 , R_3 , l_2 及び ϵ を、それぞれ熱安定化繊維の密度に対してFig. 8に示す。 ϵ は熱安定化条件に拘わらずほぼ一定であるが、マイクロボイドの断面サイズは熱安定化の程度が高くなるにつれて減少する。市販されているPAN系及びビッチ系炭素繊維に関しては、 L_c とマイクロボイドの断面サイズの間に出発原料によらない一義的な関係があり、 L_c が大きい炭素繊維ほどマイクロボイドの断面サイズも大きい[16]。Fig. 5に示した L_c とFig. 8に示したマイクロボイドの断面サイズの間にも、 L_c が大きい炭素繊維ほどマイクロボイドの断面サイズが大きい関係が見い出される。

3.3 結晶、無秩序領域及びマイクロボイドの密度と分率

3.3.1 炭素化温度依存性

PAN から得られる炭素の内部には結晶及びマイクロボイドの他に、未だ結晶に取り込まれていない炭素から成る無秩序な領域が存在する。炭素がこれら3つの要素のみから構成されていて、マイクロボイドの密度がほぼ0であるとすると、結晶の体積分率 v_c 、無秩序領域の体積

分率 v_a ならびにマイクロボイドの体積分率 v_p の間に以下の関係が成立する。

$$\rho_f = v_c \rho_c + v_a \rho_a \quad (16)$$

$$v_c + v_a + v_p = 1 \quad (17)$$

ただし、 ρ_c , ρ_a 及び ρ_f はそれぞれ結晶、無秩序領域及び繊維の密度である。従って、 v_c 及び v_p を測定することにより式17から v_a が得られる。さらに、 d_{002} と d_{002} の測定値から計算した ρ_c の値ならびに ρ_f の測定値を用いて、式16から ρ_a が得られる。

v_c は広角X線回折における002反射の回折角 2θ 方向の強度分布 $I(2\theta)$ 及びピーク強度を1に規格化した方位角 ξ 方向の強度分布 $I'(\xi)$ から、次式によって求められる[14,15]。

$$v_c = \frac{K v_0 \sin^2 \theta_{002} \cos \theta_{002}}{\text{tr} I_c(\theta_{002}) F(\theta_{002})} \int I(2\theta) d(2\theta) \int I'(\xi) d\xi \quad (18)$$

ただし、 K は試料によらない定数、 v_0 は単位格子体積、 t は試料のX線光路長、 r は試料のX線透過率、 I_c は電子のX線散乱強度、 F は構造因子の2乗である。 v_c が既知の炭素繊維[14,16]についても広角X線回折を行い、この繊維に対する各試料の式18右辺の相対値からそれぞれの試料の v_c を求めた。

v_p は赤道方向の小角X線散乱強度分布 $I(x)$ から次式によって求められる[12,15]。

$$v_p = \frac{2 \pi m^2 c^4}{e^4 \lambda^3 (\Delta \rho)^2 L t A_i} \int_0^\infty I(x) x dx \quad (19)$$

ただし、 m は電子の質量、 c は光速、 e は電子の電荷、 $\Delta \rho$ はマイクロボイドと固体の電子密度差である。また、 A_i は入射X線の総強度であり、空気散乱の測定強度を計算強度と比較することにより求めた[12,15]。

1000 °C以下の温度で炭素化した繊維の d_{002} の値は、網面法線方向の積層の乱れにより実際の値よりも小さく評価された。そこで、400~1100 °Cの温度で炭素化した繊維については、1200 °Cで炭素化した繊維の d_{002} の値を用いて ρ_c を計算した。

種々の温度で炭素化した繊維の ρ_a 及び ρ_f をFig. 9に、 v_c , v_a 及び v_p をFig. 10に、それぞれ炭素化温度に対して示す。無秩序領域の密度は炭素化温度の上昇とともに増加するが、脱窒素反応による炭素網面の成長が起こる800 °Cにおいて著しい増加が見られる。また、炭素化温度が上昇するにつれて無秩序領域の炭素が結晶へ取り込まれてゆくが、この変化は800 °C付近の温度で顕著である。繊維の密度は炭素化温度の上昇とともに増大す

Fig. 9 Density of unorganized region ρ_a and fiber ρ_f for carbonized PAN fibers plotted against carbonization temperature.

Fig. 10 Volume fractions of crystallites v_c , unorganized regions v_a and microvoids v_p in carbonized PAN fibers plotted against carbonization temperature.

るが、1100 °C 以上の温度域でマイクロボイドの体積分率の増大を反映して僅かに減少する。

3.3.2 熱安定化条件依存性

熱安定化条件が異なる種々の炭素繊維について、 ρ_c 、 ρ_a ならびに ρ_f を Fig. 11 に、 v_c 、 v_a ならびに v_p を Fig. 12 に、それぞれ熱安定化繊維の密度に対して示す。熱安定化の程度が高くなると無秩序領域の密度及び体積分率が增大するが、結晶の体積分率は減少する傾向にある。この結果は、熱安定化の程度が高くなると熱安定化繊維

Fig. 11 Density of crystallite ρ_c , unorganized region ρ_a and fiber ρ_f for carbonized PAN fibers plotted against density of stabilized fibers. Stabilization temperatures are (○) 240 °C, (△) 255 °C and (□) 270 °C.

Fig. 12 Volume fractions of crystallites v_c , unorganized regions v_a and microvoids v_p in carbonized PAN fibers plotted against density of stabilized fibers. Stabilization temperatures are (○) 240 °C, (△) 255 °C and (□) 270 °C.

内の架橋が増加して、炭素化過程において無秩序領域の炭素が結晶に取り込まれにくくなることを示唆している。マイクロボイドの体積分率は熱安定化繊維の密度が約 1.4 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上になると、熱安定化の程度が高くなるにつれて顕著に増大している。繊維内に余剰に取り込まれた酸素がガス状分解物として放出されるために、マイクロボイドの体積分率が増加すると推察される。炭素繊維の密度は結晶分率の減少及びマイクロボイドの分率の増加を反映して、熱安定化の程度が高くなるにつれて減少してい

る。熱安定化処理は炭素化過程における質量減少を抑制する効果があるが、同時に結晶成長を阻害し、過度の熱安定化は多量のマイクロボイドの生成をもたらすことがわかる。

4. 総 括

PAN 繊維の炭素化過程においては、炭素化の初期に生成する無秩序領域の炭素が炭素化温度の上昇に伴って結晶に取り込まれてゆく過程を経て構造形成が行われる。この構造変化は脱窒素反応をとともなう網面成長が開始する約800℃の温度を境にして、それより低温と高温で大きく異なった様相を呈する。炭素化温度が約800℃を越えると、炭素網面の広さ、結晶配向及び結晶分率が顕著に増加する。また、この温度で無秩序領域の密度が不連続的に増加する。乱層炭素の見かけの網面間隔は1000℃以下の温度域ではそれより高温で炭素化した繊維に比べて低い値を示すが、これはこの温度域では網面法線方向の積層の秩序性が低いことに起因する。炭素繊維のマイクロボイドは熱安定化繊維に存在するマイクロボイドが成長したものではなく、炭素化の初期に一旦消失した後、繊維構造の形成とともに800℃の温度で新たに生成したものである。1100℃の温度におけるマイクロボイドの分率の急激な増加によって、繊維の密度はこの温度域で僅かに減少する。炭素化温度が上昇するとマイクロボイド内部の電子密度の揺らぎが小さくなる。

熱安定化処理によってPAN繊維の炭素化過程における質量減少が抑制されるが、熱安定化処理によってもたらされる架橋構造は結晶の成長を阻害する。このため、熱安定化の程度が高くなるにつれて最終的に得られる炭素の結晶積層厚、結晶分率及びマイクロボイドのサイズが減少し、炭素網面間隔ならびに無秩序領域の密度及び分率が增大する。熱安定化繊維の密度が約 $1.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ を越えると余剰に取り込まれた酸素が炭素化過程においてガス状分解物として放出されるために、炭素繊維のマイクロボイドの分率が增大する。炭素繊維の密度は結晶及びマイクロボイドの分率を反映して変化し、熱安定化の程度が高くなるにつれて減少する。

文 献

1. C. L. Renschler and A. P. Sylwester, *Mater. Sci. Forum*, Vols. 52 and 53, 301 (1989).
2. P. J. Goodhew, A. J. Clarke, and J. E. Bailey, *Mater. Sci. Engin.*, **17**, 3 (1975).
3. D. J. Johnson, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A294**, 443 (1980).
4. M. K. Jain and A. S. Abhiraman, *J. Mater. Sci.*, **22**, 278 (1987).
5. E. Fitzer, *Carbon*, **27**, 621 (1989).
6. P. H. Lindenmeyer and R. Hosemann, *J. Appl. Phys.*, **34**, 42 (1963).
7. S. B. Warner, D. R. Uhlmann, and L. H. Peebles Jr., *J. Mater. Sci.*, **14**, 1893 (1979).
8. O. P. Bahl, R. B. Mathur, and K. D. Kundra, *Fib. Sci. Technol.*, **15**, 147 (1981).
9. B. E. Warren, *Phys. Rev.*, **59**, 693 (1941).
10. W. Ruland and H. Tompa, *Acta Cryst.*, **A24**, 93 (1968).
11. W. Ruland and H. Tompa, *J. Appl. Cryst.*, **5**, 225 (1972).
12. M. Shioya and A. Takaku, *J. Appl. Phys.*, **58**, 4074 (1985).
13. M. Shioya and A. Takaku, *Acta Cryst.*, **A44**, 150 (1988).
14. M. Shioya and A. Takaku, *J. Appl. Cryst.*, **22**, 222 (1989).
15. 塩谷正俊, 高久明, 炭素, **139**, 189 (1989).
16. A. Takaku and M. Shioya, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4873 (1990).
17. M. Shioya and A. Takaku, *Carbon*, **28**, 165 (1990).
18. W. Watt, *Carbon*, **10**, 121 (1972).
19. W. Watt and W. Johnson, *Appl. Polym. Symp.*, **9**, 215 (1969).
20. 高久 明, 照井 俊, 多賀二十志, 奥居徳昌, 清水二郎, 繊維学誌, **38**, T-398 (1982).
21. A. Takaku, T. Hashimoto, and T. Miyoshi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1565 (1985).
22. A. Takaku and M. Shioya, *J. Mater. Sci.*, **21**, 4443 (1986).
23. J. P. Craig, J. P. Knudsen, and V. F. Holland, *Text. Res. j.*, **32**, 435 (1962).
24. M. Shioya and A. Takaku, *J. Polym. Sci.:Part B*, **31**, 1519 (1993).