炭素繊維-グラッシーカーボン複合材料の 黒鉛化と微細組織

木村脩七*・安田栄一*・田中英彦*・山田恵彦**

(* 東京工業大学 工業材料研究所 ** 東海電極製造(株) 防府研究所)

Graphitization and Microstructure of Carbon Fibre- Glassy Carbon Composite

By

Shiushichi KIMURA*, Eiichi YASUDA*, Hidehiko TANAKA*
and Shigehiko YAMADA**

(* Tokyo Institute of Technology, ** Tokai Electrode Mfg. Co.)

The graphitization of furfuryl alcohol condensate mixed with 4.0 vol% of carbon fibre was investigated as a function of heat treatment temperature with an aid of optical microscope in polarized light and X-ray diffraction technique.

Lamellar structure considered as graphite has evolved microscopically arranging perpendicular to the direction of compressive stress in optically anisotropic matrix heat treated above 2200°C. The X-ray diffraction profile corresponding to the (004) diffraction of graphite was separated into two components with $2d_{(004)} \approx 3.42$ and $3.36 \text{ \AA}$. Although the first component showed no remarkable change irrespective of the heat treatment temperature, the second component increased its intensity and decreased its spacing nearly to that of graphite, as the heat treatment temperature was raised. The high angle second component corresponded to the lamellar structure. The stress induced in the matrix near the fibre was roughly estimated as below 5 kbar by a calculation based on an assumption that the contraction of the condensate was restrained by the presence of the fibre. This value agreed with the pressure graphitizing glassy carbon, as reported. It was then supposed that the activated stage formed by the stress induced on the carbonization would act as a source for the graphitization of the composite at high temperature.

[Received July 10, 1974]

1. 緒 言

炭素繊維・炭素複合材料はその歴史が新しく、近年急速に発展した材料である。これには大別して、繊維の間に熱分解炭素を沈積させて、マトリックスとするもの^{1),2)}と繊維を樹脂に含浸させてこれを炭化処理するもの^{3),4),5)}とがある。いずれも炭素繊維の高い機械強度を利用して、すぐれた構造材料を得ることを目的としている。山田、玉田⁶⁾は炭素繊維とフルフリルアルコール初期重合体から炭素繊維・グラッシーカーボン複合材料を試作した。彼らはこれを黒鉛化処理したところ、繊維またはグラッシーカーボン(以下 G.C. とする)各々を単独で処理するよりはるかによい黒鉛化性を示すことを見出した。一方、菱山ら⁷⁾は炭素繊維・G.C. 複合材料の黒鉛化は熱処理中に起る繊維とマトリックス間の内部応力によって主に G.C. が黒鉛化するためであることを論

じた。これは、難黒鉛化性炭素である G.C. の黒鉛化あるいは黒鉛化に関する複合効果という点で興味が持たれた。

本報告は、まず炭素繊維・G.C. 複合材料を 1000°C から 2800°C まで処理し、その組織変化を観察して、これと X 線パラメーターの測定結果から、この材料の黒鉛化挙動を考察することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試 料

炭素繊維には東海電極製造株式会社製サーモロン AH 高強度高弾性率炭素繊維を用いた。これをフルフリルアルコール初期重合体(日立化成社製ヒタフラン 302)に含浸し、110°C で 4 日間空气中に保持して硬化させた。炭化処理は N₂ 雰囲気中 1000°C まで 30°C/h で昇温、

1時間保持しておこない、これを試料とした。試料の繊維配合量は、繊維の効果のみを明確に検出する目的から、配合量としては少なめの4vol%とした。炭化後はこれが7.5vol%となった。

2.2 熱処理

1000°C以上の熱処理は炭素抵抗炉中 Ar ガス雰囲気にて行った。熱処理温度として2000°~2800°C間に、2040°C, 2240°C, 2410°C, 2600°C, 2800°Cの5点を選定し、所定の温度まで約17°C/minで昇温させ、1時間保持した。測温は標準ランプで校正した光高温計を用いた。

2.3 顕微鏡観察

熱処理を施した試料の表面を鏡面に研磨し、反射顕微鏡で主に直交ニコル下、倍率600倍で観察した。1000°C炭化試料には光学的異方性が観察されたので、この分布状態を直交ニコル下で撮影したフィルムの黒化度を求めることによって測定した。黒化度すなわちオブティカルデンシティの測定はJoyce Loebel社製MK III SC型マイクロデンシトメーターを用い、35mmフィルム上で約100μm×100μmのビームを走査させておこなった。

2.4 X線パラメーターの測定

X線パラメーターの測定は黒鉛の(004)回折線に相当する回折線($2\theta_{\text{CuK}\alpha}=54^\circ\sim 56^\circ$)を用いた。面間隔を正

Table 1. Conditions for measurement of X-ray prameter.

Source	Ni filtered CuK α 30 kV×12 mA
Goniometer	Scanning speed 1/4°/min Slit D.S., 1° R.S., 0.15 mm S.S., 1°
Detector	Scintillation counter 850 V
Time constant	4 sec
Chart driving speed	10 mm/nin

確に算定するにあたっては、観測された回折強度をローレンツ偏光因子、吸収因子、原子散乱因子に関して学振法(改正案)⁹⁾に準じて補正した。内部標準として高純度シリコンを10%配合した。実際の測定条件を表-1に記す。

強度補正をおこない、バックグラウンドを除いた後の回折線図形が左右対称図形にならない場合は、複数の図形が重なった複合図形と考えられている⁹⁾。ここで得られた回折線図形もすべて複合図形とみられた。そこで、野田ら^{10), 11)}の用いた方法によって対称な図形に分離した。

3. 結 果

3.1 顕微鏡観察

熱処理による試料の組織変化を図-1に示す。フルフルアルコール重縮合体に炭素繊維を含浸させた時は両者とも等方質であったが(図-1(a)), 1000°Cで炭化する

(a) just as cured (open nicol)

(b) as carbonized at 1000°C (crossed nicols)

(c) after heat treatment at 2410°C (crossed nicols)

(d) after heat treatment at 2800°C (crossed nicols)

M: G.C. Matrix F: Carbon Fibre L: Lamellar Structure

Fig. 1. Microstructure of carbon fibre-G.C. composite.

と G.C. のマトリックス中に光学的異方性をもつ領域が認められた (図-1 (b)). これは繊維周辺よりマトリックス内部に向って広がり, 約 2000°C にいたる温度域では熱処理温度が高くなるに従って明瞭となった. 約 2200°C 以上で処理すると, この異方性を持つ領域から黒鉛と思われる層状組織が見られるようになった (図-1 (c)). 層状組織は繊維とマトリックスとの界面から発生し, 処理温度が高くなるとともに発達して, 2800°C では繊維を残して試料の大部分が層状組織となった (図-1 (d)). 石膏検板を用いた観察によれば, 層状組織はその層面を繊維の側面に向けて, これを取巻くように発達している. 一方, 繊維では, 表面付近にわずかの異方性を示す部分が存在したが, マトリックスのように顕著な変化は認められなかった.

3.2 X 線パラメーター

熱処理温度による (004) 回折線図形の変化を図-2 に示した. 各図形はシリコン内部標準による角度補正をした後, 強度補正をおこなったものである. 回折線はいつでも左の肩からすそにわたってもち上がった非対称図形であった. これはいわゆる複合図形と考えられ, ブロードな成分 (成分 $T^{12)}$ とする) と高角のシャープな成分 (成分 G とする) に分離された. 分離に当たっては次の点に注意した.

1) $2\theta=51^\circ$ と 56° の強度をむすぶ直線を引きバックグラウンドとし, これを除いた.

2) 炭素繊維あるいは G.C. 単味の 2600°C~2800°C 処理試料の示す (004) 回折線のプロファイルを参考にして, ブロード成分 T の形状を定めた.

3) ブロード成分 T の位置は, 差し引いた残りの高角成分が対称に近づくよう移動させた.

以上の試行をくり返し, 分離した結果を図-3 に例示した. 得られた高角成分 G は正確には左右対称とはならず, 特に 2240°C 処理試料では左側が上った顕著な非対称図形であった. ブロード成分 T は $2\theta \approx 35.7^\circ$ (2

Fig. 3. Separation of (004) diffraction profiles to two components T and G .

$d_{(004)} \approx 3.42 \text{ \AA}$) に位置し, 実験誤差内で層面間隔は一定であった. 高角成分 G の層面間隔は熱処理温度の上昇に従って $2d_{(004)} = 3.41 \text{ \AA}$ から $3.36 \text{ \AA}$ へ変化し, 強度が増加した. 成分 G の層面間隔の温度変化と, 成分 G の成分 T に対する相対強度比 (%) を図-4 に, 成分 G の半値幅から求めた, c 軸方向の結晶子の大きさ $L_{c(004)}$ を図-5 に示した.

4. 考 察

フルフリルアルコール重縮合体を炭化して得られる G.C. は高温 (3000°C) で熱処理をしても等方質で, 代表的な難黒鉛化性炭素として知られている. また用いた炭素繊維 (ポリアクリロニトリル系) も黒鉛化し難い材料である. ところが, G.C. を炭素繊維との複合体とすると, G.C. は容易に黒鉛化する^{4)~7)}. 同様な現象は G.C. と他の炭素材料, 例えば G.C. 粒子, 天然黒鉛などとの複合体においても認められている^{13)~15)}. 炭素繊維・G.C. 複合材料を熱処理すると, 約 2200°C から著しい黒鉛化が認められた. 微構造観察によると, この黒鉛化に先だってまず炭化過程で G.C. のマトリックス中に光学的異方性領域が現れ, ついで高温の熱処理をおこなうとこの領域が黒鉛と思われる層状組織に変化した. フルフリルアルコール重縮合体は G.C. へ炭化する段階 (約 500°C) で約 47 vol% におよぶ収縮を示す¹⁶⁾. 光学的異方性領

Fig. 2. Change of (004) diffraction profiles with heat treatment temperature.

域の生成温度がこの収縮温度とほぼ一致したことから、G.C. の収縮が繊維の存在によって抑制され、これによる応力が上記異方性領域を生成したと推定された^{6), 17)}。繊維軸と垂直の断面で2次的に考えれば、圧縮応力はマトリックスと繊維の界面に働くことになる。従って高温で発生する層状組織は加えられた圧力方向に層面を向けて発達している (図-1 (c), (d))。

G.C. の圧力による黒鉛化とその微構造については、Chard ら¹⁷⁾が G.C. 粉体を高压下で熱処理すると粒子の接点で層状組織が発達することを、神谷¹⁸⁾は気孔の周辺で層面が配向することを報告している。これらでは、層面が圧縮応力軸に垂直に配列すると考えられた。一方、Kamiya ら¹⁹⁾はフェノール樹脂炭を高压で熱処理することにより、層面が応力軸に平行に配列することを示した。このように応力軸と層面の配向には二通りの関係があることになるが、黒鉛化に先だつ段階での炭素平行層群の配向状態が黒鉛化時の配向関係を支配する重要な要因と考えられる。

これらの報告で観察された光学的異方性と本研究で認められた現象とは一見して非常によく似ている。従って複合材料における黒鉛化はまず応力に起因するものと考えられる。しかし高压下の熱処理における黒鉛化と異なる点は、G.C. は炭化後ほとんど収縮がない²⁰⁾ので黒鉛化が起る 2200°C 以上で著しい応力が発生するとは考えにくいことである。Fishbach²¹⁾は G.C. 同志の複合系における黒鉛化を、高压の影響とは区別して炭化過程での塑性変形に起因するとした。以上のことを考慮するとマトリックス内部に発生した応力は炭化段階で塑性変形を促すと同時に、若干量の炭素平行層群を含む未組織炭素領域に蓄積されたと推定される。これは同系列の複合材料と熔融ガラスとのぬれを測定した結果²²⁾、炭化処理した試料の接触エネルギーが大きかったことから類推されよう。これが、高温での熱処理によって炭素の易動度を増加させ、より安定な層状組織を析出させたと解釈される。ここで、炭素繊維が応力を受けていたにもかかわらず顕著な黒鉛化を示さなかったのは、繊維は予め炭化してあるので、応力による変形が生じにくかったと思われる。

X線パラメーターの測定結果においては、組織観察における層状組織が出現するステージと、(004) 回折線の高角成分 G が発達するステージが一致した (図-1, 2, 4)。またブロード成分 T は熱処理温度が上昇するに従い回折強度が減少するが、これは G.C. マトリックスが層状組織に変化し、2800°C ではその大部分が層状組織となることと対応した (図-1, 2)。ここで繊維単体を同一条件で熱処理したところ、2800°C においても $2d_{(004)} \approx 3.42 \text{ \AA}$ のブロードな回折線のみを示した。試料中の繊維量が少いことをあわせ考えると、高角度成分 G は

Fig. 4. Interlayerspacing $2d_{(004)}$ and relative intensity for component G.

Fig. 5. Crystallites thickness $Lc_{(004)}$ for component G.

層状組織による寄与と考えられた。

図-4、図-5 に高角成分 G の層面間隔 ($2d_{(004)}$) と c 軸方向の結晶子の大きさ $Lc_{(004)}$ を示すとともに、野田ら^{23), 24)}による石油コークスとピッチコークスのX線パラメーターを併記した。2200°C 付近の試料では成分 G が対称形でないため (図-3)、誤差が大きいと思われるが、これの $2d_{(004)}$ の変化は易黒鉛化性である石油コークスとピッチコークスのそれとよく一致した。一方、 $Lc_{(004)}$ は 2600°C 以上で後者より相当大きい値を示した。難黒鉛化性炭素から出現する層状組織が易黒鉛化性炭素よりも、 c 軸方向の成長に関しては黒鉛化しやすいと言える。

難黒鉛化性炭素を 2000°C 以上に処理すると、黒鉛成分が現われることは、多相黒鉛化現象として知られている²⁵⁾。例えば、Honda ら²⁶⁾の報告した、フェノールホルムアルデヒド炭、アセトンフルフラール炭などの難黒鉛化性炭素では、 $d_{(002)} = 3.45 \sim 3.60 \text{ \AA}$ のブロードな成

分と、 $d_{(002)}=3.43 \text{ \AA}$ および $d_{(002)}=3.36 \text{ \AA}$ の成分からなる多相黒鉛化が認められ、後者2成分は熱処理温度によらず一定であった。本研究で観察されたブロードな成分 T は上記の $d_{(002)}=3.43 \text{ \AA}$ 成分に対応したが、高角成分 G は層面間隔を変えることなどから、 $d_{(002)}=3.36 \text{ \AA}$ 成分とは異なるものと考えられる。従って複合材料の黒鉛化は難黒鉛化性炭素の本質的な多相黒鉛化と一致するものではない。

層状組織が発生する 2200°C 付近で、その回折線である成分は非対称図形として得られた(図-3)。この非対称図形の意味は明らかでないが、層状組織の発生が単純な均一黒鉛化現象でないことを示していると思われる。いづれにせよ、難黒鉛化性炭素として知られる G.C. が複合材料中で黒鉛化することは、塑性変形と配向、残留応力などをふまえて進行すると考察された。そこでこの問題をさらに微構造的見地から詳細に検討することが必要であると思われた。

炭素繊維・G.C. 複合材料が黒鉛化する駆動力となった内部応力を試算することは上に述べたモデルを評価する上で一つのよりどころを与えると思われる。すなわち応力が炭化段階での G.C. の収縮により発生するとして次の簡単なモデルを考えた。一定の弾性率をもつ様な G.C. 中に一本の剛体である繊維をおくと、G.C. の収縮が繊維によって抑制されるので、このときの変位量から応力を概算するもので、これは材料力学の内圧を受ける肉厚円筒モデル²⁷⁾で近似されよう。応力および変位は次式で与えられる(図-6)。

$$U = \frac{1-\mu}{E} \cdot \frac{a^2 P}{b^2 - a^2} r + \frac{1+\mu}{E} \cdot \frac{a^2 b^2 P}{(b^2 - a^2)} \cdot \frac{1}{r}$$

$$\sigma_r = \frac{a^2 P}{b^2 - a^2} \left(1 - \frac{b^2}{r^2} \right)$$

$$\sigma_t = \frac{a^2 P}{b^2 - a^2} \left(1 + \frac{b^2}{r^2} \right)$$

a, b : 内, 外半径 r : 中心からの距離

U : 圧力による変位 E : ヤング率

P : 内 圧 μ : ポアッソン比

σ_r : 垂直半径応力 σ_t : 周応力

肉厚が充分大きく ($b/a \rightarrow \infty$), U は G.C. の収縮率から求めるとする。G.C. の収縮率, ポアッソン比および繊維径をそれぞれ 47 vol%, 0.25, $8 \mu\text{m}$ とし、ヤング率に関してはフルフリルアルコール重縮合体の 95°C と 700°C 処理試料について、各々 $1.3 \times 10^8 \text{ kg/cm}^2$, $1.4 \times 10^8 \text{ kg/cm}^2$ と報告されている²⁸⁾ので、収縮が著しい 500°C 付近の推定値として、 $3.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ を用いると、応力は図-7に示す破線のようになる。同図には 1000°C で炭化した試料の繊維周辺に観察される光学的異方性領域を、直交ニコル下で撮影したフィルムの黒化度につき測定した結果を実線で示した。両者のプロファイルはよい一致が認められた。応力の計算は塑性変形やヤング率

Fig. 6. Diagram of a model for calculating the stress²⁷⁾.

Fig. 7. Calculated stress (---) and optical density (—).

の変化など多くの因子に精細な配慮が払われていないので、実際の応力は計算値よりかなり低い値であると予想されるが、Kamiya ら¹⁹⁾によるフェノール炭の黒鉛化が 5 kbar の高圧下で進行したことを考えれば、この計算結果が試料に導入される内部応力に対する桁の水準の推定値、あるいはその分布状態の推定として妥当と考えてよいであろう。

5. 総 括

炭素繊維・G.C. 複合材料の黒鉛化は炭化段階で G.C. 中に生じた光学的異方性領域から、 2200°C 以上の熱処理によって、黒鉛と思われる層状組織の発生によるものである。

マトリックスである G.C. 中の光学的異方性領域は、顕微鏡観察および簡単な応力計算によって、繊維と G.C. との収縮率の差に基づく内部応力が原因して現われたと考えられ、複合材料における G.C. の黒鉛化は応力によって促進されたと解釈した。

高温で発生する層状組織は応力軸に層面を垂直にして配向する傾向を示した。これの層面間隔は、石油コーク

スなどの典型的な易黒鉛化性炭素と同様の温度変化を示したが、*c*軸方向の結晶子の大きさは後者より大きく、層状組織が、非常に黒鉛化性の高いものであることが明らかにになった。

謝辞 本研究の一部は大倉和親記念財団研究助成金の援助によった。オプティカルデンシティの測定に当っては、電子技術総合研究所 三橋慶喜氏のご協力をいただきました。また武蔵工業大学 菱山幸有教授および名古屋大学 稲垣道夫助教授から種々のご意見を賜りました。深く感謝いたします。

文 献

- 1) H.M. Stoller, E.R. Frye, *SAMPE Quart.* **32** [3] 10-22 (1972).
- 2) A.R. Traverna, L.E. McAllister, Symposium of American Ceramic Society April 26, 1971 Philadelphia (1971) p. 203-11.
- 3) E. Fitzer, B. Terwiesch, *Carbon* **10**, 383-90 (1972).
- 4) K. Tamada, S. Yamada, *J. Composite Mat.* **7**, 119 (1973).
- 5) S. Yamada, K. Tamada, M. Inagaki, *High Temp.-High Press.* **5**, 353-55 (1973).
- 6) 木村脩七, 安田栄一, 田中英彦, 山田恵彦, 玉田興史, 第24回炭素材料研究発表会要旨 (1971) p. 93-94.
- 7) Y. Hishiyama, M. Inagaki, S. Kimura, S. Yamada, *Carbon* **12**, 249-58 (1974).
- 8) 炭素材料研究会編, “炭素材料入門” (1972) p. 184-92.
- 9) 野田稲吉, 稲垣道夫, 夏目 勇, *炭素* **29**, 7-10 (1961).
- 10) 野田稲吉, 稲垣道夫, 藤沢信雄, 伊藤裕介, *工化誌* **64** [9] 1523-27 (1961).
- 11) 野田稲吉, 稲垣道夫, 杉江千宏, *工化誌* **64** [9] 2087-91 (1961).
- 12) 稲垣道夫, 神谷寛一, *炭素* **66**, 76-80 (1971).
- 13) S. Nakamura, T. Ishii, S. Yamada, Symposium on Carbon, Tokyo IX-6 (1964).
- 14) P. Caunault, D. du. Chaffaut, *Carbon* **6**, 857-76 (1968).
- 15) R.D. Reiswig, L.S. Levinson, A.A. O'Rourke, *Carbon* **6**, 124 (1968).
- 16) S. Yamada, “A Review of Glasslike Carbons”, issued by Defense Ceramic Information Center, Battelle Memorial Institute, Columbus Laboratories (1968).
- 17) W.C. Chard, R.D. Reiswig, L.S. Levinson, T.D. Baker, *Carbon* **6**, 950-51 (1968).
- 18) 神谷寛一, 私信.
- 19) K. Kamiya, M. Inagaki, T. Noda, *High Temp.-High Press.* **5**, 331-38 (1973).
- 20) H. Suzuki, S. Kimura, Symposium on Carbon, Tokyo V-3-1 (1964).
- 21) D.B. Fishbach, “Chemistry and Physics of Carbon, vol. 7” Marcel Dekker Inc., New York (1971) p. 1-105.
- 22) H. Tagai, S. Kimura, E. Yasuda, H. Tanaka, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **50** [7] 240-43 (1973).
- 23) 野田稲吉, 稲垣道夫, 藤沢信雄, *工化誌* **64** [9] 1518-23 (1961).
- 24) 野田稲吉, 稲垣道夫, 藤沢信雄, *工化誌* **64** [8] 1370-75 (1961).
- 25) 稲垣道夫, 神谷寛一, *炭素* **71**, 135-48 (1972).
- 26) H. Honda, K. Kobayashi, S. Sugawara, *Carbon* **6**, 517-23 (1968).
- 27) S. Timoshenko, “材料力学(下)”, コロナ社 (1955) p. 163-66.
- 28) E.E. Huckle, DAHC 15-71-0283 Semi-Annual Progress Report for the Period June 1, 1971 to December 31, 1971 (1972).

(7/10/1974 受付)