論文・Paper

X線回折及び電子顕微鏡による炭素繊維と テトラオクタデシルチタネートとの反応

富 塚 功

(科学技術庁 金属材料技術研究所)

セラミックス又は金属をマトリックスとする複合材料の製造に関する研究の一環として、炭素繊維の表面処理に関する知見を得るために、各種の炭素繊維の粉末と、有機チタン酸エステルとしては不活性なテトラオクタデシルチタネート (TOT) との混合物を毎分 4°C の速度で 900°C から 1400°C までのおおむね 100°C ごと、並びにその他の必要と思われる温度まで加熱し、得られた生成物について X 線回折と電子顕微鏡観察を行った。

その結果、TOT と炭素繊維の濡れ性は良好で、炭素繊維の粉末は 500°C 付近から主として二酸化チタンからなる 1000 Å 以下の微粉で覆われること、700°C~1200°C の間でこれがチタンの低級酸化物に変わることを、更に 1400°C までにはこれが炭化チタンに変わることを見出した。またこれらの変化の生ずる温度は炭素繊維の結晶化度と密接な関係があり、かつ二酸化チタンが低級酸化物に変化し始める温度は触媒作用によって低下させることができることを知った。なお粒子の大きさはこれらの変化を通じて余り変わらないが、これは二酸化チタンから炭化チタンに変わる際の体積の収縮の一部が粒内に空けきができることで補われるためであることも判明した。

(1978 年 4 月 27 日受付)

X-ray and Electron-microscopic Study on Interaction between Tetra-(Octadecyl) Titanate and Carbon Fibres

Isao TOMIZUKA

(National Research Institute for Metals, Meguro-ku 153)

To deal with surface treatments over the carbon fibres to be used in manufacturing ceramic- or metallic-matrix composite materials, mixtures of tetra-(octadecyl) titanate (TOT), a less reactive organic titanate, and pulverized carbon fibres were heated at a rate of 4°C/min up to each 100°C between 900°C~1400°C, and other appropriate temperatures, and the products have been investigated by X-ray diffractometry and electron-microscopy.

The results have revealed that TOT has a good wettability to the carbon fibres, that the pulverized carbon fibres start to be covered at 500°C with particles mainly of titanium dioxide of less than 1000 Å diameter, that the particles are converted to suboxides at between 700°C and 1200°C, and to the carbide by 1400°C. The results have further revealed that the temperatures at which these conversions take place are deeply related with crystallinity of the carbon fibres, that the threshold temperature of the reduction from titanium dioxide to its suboxides is catalytically lowered by sodium or its certain compounds, that the size of the particles remains little changed throughout the conversions, and that the volume change over the rutile-titan carbide conversion is partly compensated by formation of microvoids in the particles.

[Received April 27, 1978]

1. 緒 言

炭素繊維は繊維強化プラスチックの補強用繊維としては実用の域に達しているが、セラミックスや金属の複

合材料に使用されることはまれである。その理由は第1に炭素繊維がこれらのマトリックスに対して親和性が乏しく、そのため当該の複合材料の製造に多大の困難を伴

うことにある。繊維とマトリックスの親和性を増大させるには、通例繊維に何らかの方法で表面処理を行う方法が採られるが、上述の系ではいまだに十分な成果をあげうる表面処理法は見出されていないように思われる。そこで、著者はこの分野の研究の一助とするために、酸化チタン及び炭化チタンがそれぞれセラミックス材料や金属材料に対して大きな親和性を持っていることに着目し、炭素繊維の表面にこれらの物質を被覆する方法、特に繊維の表面に酸化チタンをまず被覆し、これを還元して炭化チタンに変える方法の研究を行っている。酸化チタンを被覆する方法としては従来有機チタン酸エステルの加水分解¹⁾や気相での熱分解²⁾を利用する方法が知られているが、今回は作業工程や経済性を考慮して、有機チタン酸エステルの中では比較的安定なテトラオクタデシルチタネート (TOT) の液相での熱分解を利用する方法を採用した。本報ではその第1段階の研究結果について報告する。

2. 実験

2.1 炭素繊維及び TOT

使用した炭素繊維は表 1 に掲げた 7 種類であり、これらの詳細については別に詳しく報告してある^{3)~5)}。

使用した TOT は松本交商提供によるもので、その純度は 98% とされている。

2.2 熱分析

炭素繊維の粉末に等重量の TOT を加え、これをめもの乳鉢でよく混合し、その約 180 mg を用いて、真空理工製 AGNE TGD-1500 型示差熱・熱天びん兼用装置により熱分析を行った。昇温速度は 4°C/min、ふん囲気は若干流れているアルゴンによる。試料保持部付近の様子は図 1 に示したとおりである。

2.3 X 線回折

2.2 節で得た各試料の一部を厚さ 0.8 mm のプラスチ

ックス板に孔をあけて作製したホルダーに詰め、これを入射 X 線に垂直に置き、1 mmφ のピンホール コリメーションを用いて、理学電機製の装置 (RU-3 L 型 X 線源と SG-7 型ゴニオメーターの組み合わせ) により Cu K α 線で透過法で X 線回折像を観測した。

2.4 透過型電子顕微鏡観察

2.2 節で得た試料の一部をめのう乳鉢に入れ、これに水とアルコールの 1 対 1 混合液を加えて、更に粉砕した。その後、全体をガラス容器に移し、超音波を照射して十分懸濁させ、その一滴をマイクロメッシュ上に載せ、乾燥を待って、日立製作所製 H-500 型電子顕微鏡で 125 kV で観察した。

3. 結果及び考察

3.1 熱分析及び X 線回折の所見

図 2 は熱分析で得られたサーモグラムの代表的な例で

Fig. 1. Details of the reaction chamber for DTA and TGA.

Fig. 2. Typical DTA and TGA charts for a mixture of pulverized carbon fibre and TOT.

Table 1. Carbon fibres employed in the experiment.

Precursor	Manufacturer	HTT etc.	d_0 (Å)
Pitch	Kureha	As received (1000°C)*	3.45
		2000°C	3.41~3.44**
		3000°C (Non-stretched)	3.41~3.44**
Lignin	Nippon Kayaku	As received (1500°C)*	3.45
		2000°C	3.42~3.45**
PAN	Toray	High strength	3.43
		High modulus	3.43~3.48

* The temperatures cited in the parentheses are the final carbonization temperatures reported from the manufacturers. But the exact definition of the temperature is not disclosed.

** Multi-component profile, the weights of the individual peaks are not identical.

Fig. 3. Differential curves of the weight decrease obtained from TGA.

ある。一般に 150°~500°C の範囲で大きな減量があり、いったん定量となった後、新たに重量減少が始まるという特徴を有していた。TOT を単独で加熱した結果⁶⁾と比較すると、最初の減量は主として TOT の熱分解による有機物の逸散によるものと考えられ、微分減量曲線(図 3)によると、この段階で既に炭素繊維によって挙動に差のあることが認められた。すなわち黒鉛化度の低い二つの試料は、他のものと若干異なった様子を示し、リグニン系 1500°C の試料は、この分解が比較的早期に起こり、早期に終わっているほか、ピッチ系 1000°C 処理の繊維では、この分解が若干広い範囲に及んでいた。今回はこの範囲の熱分解については深い検討は行わなかったが、これらの事実は TOT のこの範囲の熱分解において、少なくとも一部の場合は、炭素繊維は単なる不活性な物質として存在するのではなく、TOT との間で何らかの相互作用を起こすことを示唆するものである。

これより高い温度域での熱分解は前回の研究⁶⁾により主として二酸化チタンの還元によるものと推定されるがこの範囲でも、減量の微分曲線は試料によってかなり異なっていた。そこで、この間の事情を更に深く検討するために、各試料についてこの間の X 線回折像の変化を観測した。図 4 は試料の加熱に伴う X 線回折像の変化を示す典型的な例である。図中 900°C のものは二酸化チタンのうちのルチルに、また 1400°C のものは炭化チタンに

Fig. 4. Typical example of the variation of X-ray diffractograms on heating.

対応するものである。しかし中間の温度では含まれている物質を同定するのは容易ではない。その理由は第 1 にチタンの低級酸化物のものと思われる各ピークの中には必ずしも強度が十分でないものがあること、第 2 にこれらの各ピークが ASTM カードの与える場所に必ずしも正確に位置しないこと、そして第 3 に一酸化チタンと炭化チタンは結晶系が同一で、この間の変化は酸素原子と炭素原子の連続的な置換によって進行するため、両者の区別を X 線回折像から明確にはし得ないことにある。そこで、今、仮にルチル以外のピークが現れる温度を二酸化チタンの還元開始温度、炭化チタン以外のピークの見られなくなる温度を炭化チタンの生成温度とみなしてこの間の変化を要約すると、結果は図 5 のようになる。

図から明らかなように X 線回折によるルチルの還元開始温度は、炭素繊維によって異なり、リグニン系 1500°C の試料では 900°C 以下、ピッチ系の 1000°C の試料と PAN 系の高強度繊維では 1100°C 以下、他の繊維では 1100°C と 1200°C の間で還元が始まっていた。また炭化チタンの生成はいずれの試料でも 1400°C では完結していたが、1300°C では PAN 系の高強度及び 2000°C ないし 3000°C 処理の各繊維は一部に酸化物を含んでいた(斜線の境界線で示してある)。また 1200°C ではいずれの試料も酸化物であった。

リグニン系 1500°C 処理の酸化チタンの還元が他より著しく低い温度で起きるのは、この繊維は不純物としてナトリウム化合物を含んでおり、ナトリウム化合物のある種のもの(例えば炭酸塩)は 900°C 以下でも融解することを考えると、これらのナトリウム化合物が TOT

Fig. 5. Schematic diagram depicting conversion of titanium compounds. The pitch-based and the lignin-based as-received fibres have been reported from the individual manufacturers as carbonized up to 1000°C and 1500°C, respectively.

See footnote after Table 1.

の分解生成物と反応して、通常は固相の生成物が液相となり、そのため還元が固相の酸化物より容易に進行するためであろうと推定される。黒鉛化度の悪いピッチ系 1000°C 処理の繊維と PAN 系高強度の試料の還元開始温度が他の試料より若干低いのは、これらの試料では熱処理温度が低いため、1000°C 以上になると炭素原子の再配列が起き、そのため炭素原子が他の試料より活性になるのが原因であると考えられる。

炭化チタンの生成温度は、リグニン系 1500°C 試料の温度がピッチ系 1000°C 試料と同一になった点と PAN 系高弾性繊維の温度が推定熱処理温度の割には低いのを除けばルチルの還元開始温度に平行であると考えてよい。前者の例外は 1300°C 付近になるとナトリウム化合物の多くは分解昇華してしまうので、ルチルの場合ほどナトリウム化合物の存在がきかなくなるためとして理解できるが、後者の原因は今のところ明らかでない。

図 3 と図 5 を比較すると、高温側の減量開始は X 線回折で酸化チタンの還元が認められる温度より 100°C 若し

くはそれ以上低い、これは低温では低級酸化物の量がまだ少ないのと、低級酸化物の結晶化度が低いため、X 線回折のピークが顕著に現れないのが原因であると思われる。

3.2 透過型電子顕微鏡観察の所見

透過型電子顕微鏡観察は炭素繊維と TOT との混合物を 900°C まで加熱したものと 1400°C まで加熱したものとを中心に行った。

900°C 加熱のものはナトリウムを含んでいるリグニン系の繊維の場合を除けば、繊維の種類の影響は余り認められなかった。その典型的な例を示すと図 6 のようになっており、炭素繊維の表面を TOT が適切に覆っている場合には析出物は細かい粒状であった。ただし TOT が繊維を適切に覆っていなかったと思われるものを別としても粒の大きさには 2 群あるように思われ、大きい方の群では粒径が 500 Å 程度、小さい方の群では粒径が 50

Fig. 6. Two particle-size groups of rutile.

(a) : Of larger size (PAN-based high-modulus fibre reacted at 950°C. Scale : 500 Å).

(b) : Of smaller size (pitch-based 1000°C fibre reacted at 900°C. Scale : 100 Å).

Images of rutile's (110) lattice are observable on the arrowed particles.

Fig. 7. (110)-lattice images of rutile particles.

(a) : From a large single-crystal particle (PAN-based high modulus fibre reacted at 950°C. Scale : 100 Å).

(b) : From a small poly-crystal (presumably bi-crystal) particle (pitch-based 1000°C fibre reacted at 900°C. Scale : 50 Å).

Å 程度であった。現在のところ、このように粒度に大小の現れる理由は明らかでない。X線回折の結果から見ると、この温度での析出物はルチルであるが、電子線の制限視野回折の結果及び格子像観察の結果から見ると、ルチルの粒には、全体が一つの結晶からなっているものの他に、複数の結晶からなっているものもあり、しかも小さい粒にも複数の結晶からなっているものが認められた。図 7 は直径が 100 Å 程度のルチルの粒であるが、この中の格子像の方向は粒子の右半分と左半分で異なっており、この粒子は少なくとも二つの結晶から成り立っているものと考えられる(図 7b の写真の格子像は右半分と左半分で格子像の間隔が若干異なっているが、格子像の観察に使用した対物鏡はルチルの (110) の環 ($d=3.25$ Å) より外側にある (101) の環 ($d=2.49$ Å) 若しくはそれより小さい面間隔の環を含まない大きさなので、両者はともに (110) の格子像と考えられる)。

1400°C 加熱の試料の様子は 中程度の倍率での観察で

Fig. 8. Voids within titanium carbide particles (PAN-based high modulus fibre reacted at 1400°C. Scale : 500 Å).

Fig. 9. Carbon's (002)-lattice images of pitch-based 1000°C fibre after heated at 1400°C (Scale : 100 Å). Compare with the basetexture seen in Fig. 7 b.

は 900°C のものと大差はなく、粒状析出物の粒度も大きくは変わらないように見受けられた。しかし高倍率で見ると次のようになんかなりの変化のあることが判明した。

第 1 に、析出物の粒の中に多角形(多くは六角形)の模様が認められたことで(図 8)、これはルチル(比重 4.26)が炭化チタン(比重 4.94)に変わる際の体積の収縮の一部を内部に空げきを作ることによって補った結果生じたものであろうと推定される。

第 2 に、熱処理温度の低い炭素繊維では、炭素自体の格子構造が変化していたことで、例えばピッチ系 1000°C 処理の繊維では図 9 に示すような構造の変化が認められた。この事実は、低温処理の炭素繊維の還元性の高い原因が、その炭素原子の移動性の高いことにあるという、3.1 節で述べた推定を裏づけるものと思われる。

第 3 に、炭化チタンの粒子の近くでは炭素繊維の格子構造がひどく損耗していたことで(図 10, 矢印)、この事実は、炭化チタンの生成が、チタン原子が炭素原子の方へ移動するよりも、その逆の方向への移動によって起こることを可視的に示すものと考えられる。

なお、格子像観察によって、かなり大きい炭化チタンにも単結晶のものがあることが判明した(図 11)。ただし、格子像を得ることは成功していないが、制限視野電子線回折から推定すると粒の中には多結晶のものも存在するように見受けられる。

3.3 走査型電子顕微鏡観察の所見

走査型電顕の観察結果は本法を長繊維に応用した際の成果として別に報告する予定であるので、ここでは本報の内容に直接関係のある部分についてのみ触れる。

熔融状態にした TOT に炭素繊維の束を浸した後、適当な方法で余分の TOT を取り除いたもの(炭素繊維によって異なるが、PAN 系の繊維では繊維 1g に対し TOT が 0.4g 程度含まれる結果となった)を、長さ 5mm 程度に切断し、2.2 節で述べた方法で加熱したもの(の表面の 2 次電子線像は図 12 のようになった。これ

Fig. 10. Damaged carbon's (002)-lattice images of TiC particles (arrowed) (PAN-based high modulus fibre reacted at 1400°C. Scale : 100 Å).

Fig. 11. A large single-crystal particle of titanium carbide (a) and its (111)-lattice image (b) (PAN-based high-modulus fibre reacted at 1400°C. Scales : 500 Å for (a) and 50 Å for (b)).

Fig. 12. Secondary-electron images of TOT-coated carbon fibres.

- (a) : Partly pyrolysed TOT among fibres implying a good wettability (PAN-based high strength fibre reacted at 310°C. Scale : 5 μm).
- (b) : Typical coated layer mixed with various sizes of particles (PAN-based high-modulus fibre coated at 900°C. Scale : 1 μm).
- (c) : Needle-like precipitates commonly seen on lignin-based fibres (reacted at 950°C. Scale : 5 μm).

から明らかなように、TOT と炭素繊維の濡れ性は良好であるが(図 12 a)、TOT からルチルの析出が粒状で起こるため、高温では被覆層の中に大粒の粒子が散見された。この傾向は炭素繊維の種類によらず大同小異であったが、リグニン系繊維は例外で、若干異なった外観を示した(図 12 c、なお透過電子顕微鏡で 2 次電子線像を併せて観察した結果も類似の外観のものであった)。これは 3.1 節で述べたナトリウムの存在下では還元反応が他の場合と異なった方式で進行するという推察を側面より裏づけるものと考えられる。

4. 結 論

(1) 炭素繊維と TOT とを混合して毎分 4°C の昇温速度で加熱すると 150°~500°C の範囲で TOT は熱分解

して二酸化チタンを主体とする物質に変わる。

(2) このようにして生成した二酸化チタンは 900°C 付近では細粒で、その多くは径が 40~1000 Å にある。各粒は単一の結晶のものが多く、複数の結晶からなるものもある。

(3) 上記の二酸化チタンは 700°C 付近から還元され始め低級酸化物に変わる。ただし還元されやすさは炭素繊維により異なる。

(4) これをそのまま更に加熱するとチタンは低級酸化物を経て、炭化チタンに変わる。炭化チタンのできやすさも炭素繊維の種類によって異なる。

(5) この炭化チタンも二酸化チタンと同程度の粒度を示す。二酸化チタンが炭化チタンに変わる際の体積の収縮の一部は粒内に空けきができることで補われると推

定される。炭化チタン粒にも単一の結晶のものと、複数の結晶からなるものがある。

(6) 二酸化チタンの還元開始温度はナトリウム、若しくはある種のナトリウム化合物の下では低下する。

謝 辞 著者は試料の提供その他の御協力をいただいた松本交商の丸橋氏及び呉羽化学、日本化薬、東レの方々、並びに実験に御協力いただいた当研究所の小川一行氏及び板垣孟彦氏に謝意を表します。

文 献

- 1) K.J. Sladek and H.M. Herron, *Ind. Eng. Chem., Proceed. Res. Develop.*, **11**, 92 (1972).
- 2) R. Feld and P.L. Cowe, "The Organic Chemistry of Titanium", Butterworth Sci. Publ., London (1965).
- 3) D.J. Johnson, I. Tomizuka and O. Watanabe, *Carbon*, **13**, 321 (1975).
- 4) *ibid.*, **13**, 529 (1975).
- 5) I. Tomizuka, D.J. Johnson and O. Watanabe, *Trans. NRIM*, **19**, 12 (1977).
- 6) I. Tomizuka and Y. Tanaka, *High Temperatures-High Pressures*, **9**, 27 (1977).
- 7) 富塚 功, 栗田利雄, 田中芳雄, 渡辺 治, 窯協, **79**, 460 (1971).

研究速報・Short Communication

Preparation of Ultra-fine Particles of Alumina Gel from Colloidal Solution of Aluminum Hydroxide

Mitsuhiro TAKASE and Toshiyuki SATA

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku 152)

[Received June 5, 1978]

水酸化アルミニウムコロイド溶液からのアルミナゲル超微粒子の製造

高 瀬 光 寛・佐 多 敏 之

(東京工業大学 工業材料研究所)

(1978 年 6 月 5 日受付)

1. Introduction

It is important to prepare colloidal solutions containing separate ultra-fine aluminum hydroxide particles with well-defined shape. Most of gels precipitated from aluminum salt solutions by ammonium hydroxide consist of aggregates of spherical particles as small as $15\sim 20\text{ \AA}$ ¹⁾. These aggregates tend to change in their sizes and shapes by aging effects even in a short time or during a peptisation process¹⁾. Therefore, the colloidal solution generally contains the particles of various sizes from some tens to thousands $\text{\AA}$ ^{1)~3)}.

Recently, it has been demonstrated that the hydrolysis of aluminum alc oxide could give a colloidal solution containing separate ultra-fine particles of aluminum hydroxide as small as $200\text{ \AA}$ width by $400\text{ \AA}$ length and $50\text{ \AA}$ thick-

ness⁴⁾ which would produce ultra-fine alumina particles.

In this study, a stable colloidal solution of aluminum hydroxide was prepared from aqueous solution of AlCl_3 by reaction with dilute NH_3 gas. Using this colloidal solution, the spherical separate particles of alumina gel of less than $100\text{ \AA}$ could be prepared.

2. Precipitation

AlCl_3 aqueous solution (0.1 mol/l , 200 cc) was poured into a flask (300 cc). A stirrer blade, a thermometer, inlet and outlet of gas were attached to the flask as shown in **Fig. 1**. After the flask was dipped into cold water with floating some pieces of ice, the stirrer blade was driven in 720 rpm at 4°C . The solution was stirred vigorously and the whirl-