表 3 炭素繊維の c_0 (Å)

温 度 (°C)	未処理	1300	1500	2000
雰 囲 気	—	真空	真空	Ar. 10 Torr.
リグニンポパール系	7.34	—	7.34	7.22
ビ ッ チ 系	7.48	7.57	7.29	7.04

註 未処理品はいずれも炭素質のもの。

理で、酸化性が著しく向上すること、酸化性の良いものは c_0 が 6.85 Å 未満であることなどが明らかとなった。

一方、表 3 は市販の炭素繊維およびこれを表示の温度で一時間熱処理した際の c_0 ¹²⁾ を示したものであるが、これで見ると c_0 の値は 2000°C で熱処理したものでも 7 Å を越えており、炭素繊維の湿式酸化性は余り良くないものと推定される。

そこで、これらの繊維の表面に 1 で述べたような金属/酸素/炭素の 3 元系よりなる中間層を設けようとする場合には、1) 炭素繊維にさらに熱処理を行って黒鉛化度を良くする。2) 原料の配合を変えて黒鉛化しやすい炭素繊維を作る、3) 炭素繊維の表面に黒鉛化性の良い別の炭素層を被覆する、4) 黒鉛化触媒¹³⁾を用いるなどの方法を採用して、金属酸化物と酸化性のよい炭素とを接触させておけば、所期の反応を一層容易に進め得るものと考え

12) 富塚 功, 田中芳雄, 渡辺 治, 未発表。

13) 例えば, 石川忠夫, 吉沢四郎, 工化, 96, 929 (1963)。

られる。このうち 1) の場合は単に熱処理を行っただけでは出発原料によっては、強さが低下したり、また繊維を巻いたまま熱処理すると、そのくせが残ったりする場合があるので、いわゆる延伸法を併用するのが得策であると思われる。しかしこの操作により価格が著しく上昇するのが欠点である。2) の場合、特にリグニンとポパールを原料とするものでは、リグニン¹⁴⁾と若年炭¹⁵⁾では、化学構造上類似の点が多いので、ポパールを何かに代換すれば、黒鉛化しやすい炭素材は製造できるであろうが、紡糸の点で新たな問題が生じるかもしれない。また 3) の場合として、パイログラファイトを被覆する方法が挙げられる。被覆そのものは技術的に問題はないが¹⁶⁾、被覆直後の c_0 は 6.85 内外なので¹⁷⁾、あるいは再熱処理が必要かもしれない。

14) 例えば, R.E.Kirk & D.E.Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technologie VIII", Interscience, Encyclo. Pub. Inc., New York (1952), p. 329.

15) 例えば, 本田英昌, "石炭化学工業", 産業図書 (1960), p. 67.

16) 渡辺 治, 富塚 功, 生沢博夫, 窯業協会に投稿中 "炭素繊維への熱分解黒鉛の被覆".

17) O.Watanabe, I.Tomizuka, 窯協誌, 77, 251 (1969)。

衝撃圧搾ルチル粉体のX線プロファイルの解析

(昭和 44 年 10 月 27 日 受理)

斎藤進六・岩井津一・渡辺哲夫・森川日出貴^{*1}

グリセリン液中爆発による粉体の衝撃圧縮実験法を述べ、ルチルの微細構造に及ぼす衝撃加工の効果を論じた。

衝撃加工されたルチル粉末のみかけ粒度を電子顕微鏡観察し、格子面 {110} に垂直方向の結晶子の大きさおよび平均 2 乗平方格歪を、Warren-Averbach の解析法により計算した。格子歪の熱処理による回復をもまた調べて、次のような結果を得た。

- 1) みかけ粒度 1μ 以下のルチル粉末を、衝撃圧縮すると、圧搾粉体が得られ、粉末粒子は破碎されない。
- 2) 格子歪成分は、短距離では不均一であるようにみえるが、距離 100Å にわたって平均されると、ほぼ一定になり、その値は、約 0.4×10^{-2} である。結晶子の大きさは、衝撃加工により加工前の約 1000Å に対して約 100Å に減少する。
- 3) 衝撃加工により生じた格子歪は、 1000°C 、1 時間の熱処理により除かれる。

1 緒 言

近年、爆発成形、液中放電成形等の高速度エネルギー成形法の研究が、数多く行なわれているが、セラミック原材料のような脆性固体に対しては、これらの研究¹⁾は、数少ないようにみえる。

一般に脆性固体の衝撃圧縮過程²⁾は、(1) 1 次的破碎、(2) 粉粒体としての 2 次的破碎、(3) 破碎粒子のつき固めに分けられるが、粉末粒子は、衝撃圧縮により、これ等に対応して、(a) みかけ粒度の減少、(b) 粉末粒子の角がとれて微粒子が生成、

(c) 破碎粒子のつき固め等の加工を受けるであろう。他方粉末粒子は、単一な結晶子であるか、その集合体であるから、衝撃加工により結晶子が微細化したり、その格子歪が生ずる可能性が大きい。

従来セラミック粉末を焼結する際の前加工として、混合³⁾、静水圧圧縮⁴⁾等が行なわれ、これ等の加工が、焼結反応を促進したり、均一化するのに有効であることが知られていて、これ等の効果は、メカノケミカル効果と総称されている。

著者等は、衝撃圧縮のセラミック原材料に及ぼすメカノケミカル効果に関する基礎的な知見を得る目的で、粒径 1μ 以下のルチル粉体を、ゆるい充填状態から衝撃圧縮して、回収圧搾粉体の形態、格子歪の熱処理による回復、結晶子の大きさ、格子歪の

*1 Shinroku SAITO, Shinichi IWAI, Tetsuo WATANABE, Hideki MORIKAWA 東京工業大学工業材料研究所：東京都目黒区大岡山。

1) O.R.Bergmann, T.Barrington, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49 [9], 502 (1966); R.W.Heckel, T.L.Youngblood, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 51 [7], 398 (1968)。

2) 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎, "粉体の理論と応用", 丸善 (1962) p. 13。

3) 赤尾洋二, 野田悌一郎, 堤坂 覚, 渡辺哲夫, 第 41 回窯業協会総会講演要旨集 (1968-4) p. 8。

4) 斎藤進六, 渡辺哲夫, 岡田幸彦, 吉田忠文, 第 7 回窯業基礎討論会講演要旨集 (1961-1) p. 84。

大きさおよび分布を調べた。

2 実験

2.1 衝撃加工法

ルチル粉末(栃木化学製)を、約 0.4 g 秤取し、図 1 に示すような、駆動装置の駆動鋼板③上の試料保持金具⑥(アルミニウムのリング 16 mmφ×12.7 mmφ×5 mm)内に、ハンドプレスを使用して圧入(500 kg/cm²)した。駆動板を、シリンダー②下部に装備した 4 本のビス上に置き、固定板①および放電爆圧容器④とシリンダーの接続部は、'O' リングでシールした。容器④内に圧力媒体としてグリセリンを満たし、シリンダー②内は、排気孔⑤より回転真空ポンプにて、約 2 mmHg 程度に排気した。対向電極⑦間のグリセリン液中放電爆圧を利用して、駆動鋼板を高速に加速して、固定鋼板に衝突させて、試料を衝撃圧縮した。駆動板の運動エネルギーは、その平均速度を、シンクロスコープで計測して計算したが、約 61 (kg・m) であった。固定鋼板は、上方から垂力 10 ton を負荷することにより固定した。

図 1 駆動装置の断面図

1: 固定板, 2: シリンダー, 3: 駆動板 (SNCM 8, 380 g, 40 mmφ×40 mm), 4: 爆圧容器, 5: 排気孔, 6: 試料, 7: 対向電極

2.2 衝撃加工前後の粒子径の観察

衝撃圧粉体の細片を、メノウ乳鉢で粉末にして、蒸留水中に分散させた試料および原試料を、同様にして、メッシュ上に採取して、電子顕微鏡(日立 HS 7 型)にて写真撮影した(×5000)。

2.3 格子不整の X 線測定

Hall⁵⁾ の式^{*} $\beta \cos \theta / \lambda = 1/L + 2\xi \sin \theta / \lambda$ により、 $\beta \cos \theta$ と $\sin \theta$ のプロットの最小 2 乗直線の傾きから、衝撃圧砕ルチルの格子不整度を求めた。

衝撃圧粉体の細片を、メノウ乳鉢で粉末にして、衝撃加工試料とした。これより無作為採取して得られる粉末を、それぞれ電気炉中で 300°C, 600°C, 1000°C に 1 時間保持後放冷して、熱処理試料とした。常圧下の内部標準物質として、塩化ナトリウムを混入した試料の回折線のプロファイルは、理学電機のカイガーフレックスで記録し、CuK α (Ni フィルター) 時定数 4 sec, 走査速度 0.25/min, 記録紙送り速度 2 cm/min で操作した。

2.4 格子歪分布および結晶子の大きさの X 線測定

衝撃加工前のルチルを、標準物質とした。標準物質および衝撃加工試料の対応する回折線の組 {110}—{220} のプロファイルは、Phillips 社の比例計数管 (PW-4025) を備えた X 線回折計で記録し、CuK α (Ni フィルター), 走査速度 0.25°/min, 記録紙送り速度 2 cm/min で操作した。このようにして得られたプロファイルを図 2 に示す。Stokes⁷⁾ の数値解析法により、衝撃加工試料の

図 2 ルチルの衝撃前後の回折線のプロファイル

(a), (c): 衝撃前 (b), (d): 衝撃後

プロファイル (b), (d) から装置によるひろがり (a), (c) を補正し、その余弦変換 A_n および正弦変換 B_n を、FACOM-222 を利用して計算した。プロファイルが中心線に対してほぼ対称であるので、 B_n は無視し得るほど小さい。

Warren-Averbach⁸⁾ の解析法によると、補正されたプロファイルの余弦変換 A_L から、結晶子の大きさ D および平均 2 乗平方根歪 $\langle \epsilon_L^2 \rangle_{AV}^{1/2}$ が、次式により計算される。

$$A_L = A_L^P \cdot A_L^D(L) \quad (1)$$

A_L は、 $L = na_3$ (n は A_n の調和数) として A_n より求められ、 A_L^P は次式で与えられる。

$$A_L^P = 1 - \frac{L}{D} \quad (2)$$

$A_L^P(L)$ は、 $[001]$ 方向の長さ L の単位胞の重心の変位 ΔL が Gauss 分布をするときには、次式で与えられる。

$$A_L^D(L) = \langle \cos 2\pi l_0 L \epsilon_L / a \rangle_{AV} \approx \exp(-2\pi^2 l_0^2 L^2 \langle \epsilon_L^2 \rangle_{AV} / a^2) \quad (3)$$

但し、 a は格子定数、 d_{hkl} は面間隔であり、 $\epsilon_L = \Delta L / L$, $a/l_0 = d_{hkl}$ の関係があり、 a_3 は次式で計算される。

$$\frac{2a_3}{\lambda} (\sin \theta_M - \sin \theta_0) = \frac{1}{2} \quad (4)$$

ここに λ は使用 X 線の波長 [$\text{\AA}$], θ_0 はプロファイルのピーク位置の回折角度、 θ_M はプロファイルがバックグラウンドに入る位置の回折角度である。(1), (2), (3) 式より $\ln A_L = \ln A_L^P - 2\pi^2 l_0^2 \langle \epsilon_L^2 \rangle_{AV} / a^2$ であるから、 $\ln A_L$ と l_0^2 のプロットの直線の傾きから $\langle \epsilon_L^2 \rangle_{AV}^{1/2}$ を計算し、直線と $\ln A_L$ 軸との切片から A_L^P を求め、 A_L^P の $L=0$ における接線と L 軸との交点から D を求めた。

3 結果および考察

3.1 粉末粒子形態

電子顕微鏡写真 1 より、加工前のルチルのみかけ粒度は、1 μ 以下であり、写真 2 より、加工後のみかけ粒度が減少しているとは観えない。加工後の粉末粒子の電顕像は、加工前と比較して破片状粒子の表面が不明瞭になっているのは、衝撃加工により、粒

5) W. H. Hall, *Proc. Phys. Soc.*, A 62, 741 (1949).

6) W. R. Rachinger, *J. Sci. Instrum.*, 25, 254 (1948).

*5 λ は使用 X 線の波長 [$\text{\AA}$], θ は回折角度, L は結晶子の大きさ, ξ は格子歪に比例する値, β_1 , β_0 は Rachinger⁶⁾ の方法により求められた試料および NaCl の回折線の半幅幅とすると, $\beta = \sqrt{\beta_1^2 - \beta_0^2}$.

7) A. R. Stokes, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 61, 382 (1948).

8) B. E. Warren, B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.*, 21 [7], 595 (1960); B. E. Warren, *Acta. Crystallogr.*, 8, 483 (1955).

写真 1 ルチルの衝撃前の電子顕微鏡写真 (×5000)

写真 2 ルチルの衝撃後の電子顕微鏡写真 (×5000)

子の角がとれて微粒子が生成し、それが粒表面に付着しているためであろう。

3.2 格子不整の発生と熱処理回復

衝撃加工試料の回折線のプロファイルは、著しい広がりや強度の低下のために、 $2\theta=27\sim60^\circ$ 間の3本の回折線 $\{101\}$, $\{111\}$, $\{211\}$ のみが測定可能であった。これ等の回折線について $\beta \cos \theta$ と $\sin \theta$ とのプロットを図3に示す。同図より Hall の式の L を評価することは困難であるが、最小2乗直線の傾きを $2\epsilon_L$ として、これを格子不整度とする。格子不整度を熱処理温度に対してプロットすると図4のようになり、衝撃加工により生じた格子不

図 3 $\beta \cos \theta$ と $\sin \theta$ のプロット

図 4 格子不整の熱処理による回復

整は、 1000°C , 1 時間の熱処理により除かれることが知られる。

回折線の回折角度は、内部標準物質の回折角度に対して相対的に求められ、ASTM Card から知られる値と $\pm 0.03^\circ$ の測定誤差範囲内で一致し、ルチルの結晶格子の長距離秩序は、衝撃加工により破壊されないことが知られる。

3.3 格子歪の大きさおよび分布

衝撃加工試料のプロファイル $\{110\}$ の余弦変換 A_L を図5に示し、 $\ln A_L$ と l_0^2 のプロットを図6に示す。平均2乗平方根歪 $\langle \epsilon_L^2 \rangle_{AV}^{1/2}$ を、 $[110]$ 方向の距離 L に対してプロットすると、図7のようになる。 $\langle \epsilon_L^2 \rangle_{AV}^{1/2}$ が、 $L < 100 \text{ \AA}$ において L の増大につれて減少していることは、格子歪成分 ϵ_L のばらつきが、 L の増大につれて減少していることに相当し、短距離の ϵ_L は、長距離の

図 5 衝撃加工されたルチルの回折線の余弦変換
 A_L は、装置によるひろがりを補正され $L=na_3$ に対してプロットされている。

図 6 衝撃加工されたルチルの $\ln A_L$ と l_0^2 のプロット

図 7 衝撃加工されたルチルの [110] の平均距離の
函数としての平均 2 乗平方根歪

ϵ_L と比較して、より不均一であることを示していると考えられる。 $L \approx 100 \text{ Å}$ の $\langle \epsilon_L^2 \rangle_{av}^{1/2}$ は、ほぼ一定になっていて、 0.4×10^{-2} であることが知られる。

衝撃加工による結晶子粒界の転位のブロック化、バルクの転位密度の増大等が、上記の解析結果の因子となっていると考えられる。

3・4 衝撃加工による結晶子の微細化

結晶子の大きさの係数 A_L^P の [110] 方向の距離 L に対するプロットを図 8 に示す。同図より、[110] 方向の結晶子の大きさ

図 8 衝撃加工されたルチルの [110] の平均距離の
函数としての結晶子の大きさの係数

D_{110} は、約 100 Å であることが知られる。衝撃加工前の D_{110} は、半価幅の測定から、約 1000 Å と計算されるので、加工前後の D_{110} の減少比は、約 $1/10$ である。

衝撃加工によるみかけ粒度の減少をともなわない結晶子の破砕が、上記の解析結果の因子となっていると考えられる。

終りに、駆動装置作成にあたりお世話になった東工大斎藤研究室の岡田幸彦氏、および電子顕微鏡写真撮影をてつだっていただいた東工大電子顕微鏡室の大木六郎氏に感謝いたします。