炭素／炭素複合材におけるフィラーとマトリックス間の相互作用

稲垣 道夫*・玉田 興央**・山田 恵彦**

(昭和52年3月31日受理)

Interaction between Filler and Matrix in Carbon/Carbon Composites

M. INAGAKI*, K. TAMADA** and S. YAMADA**

* Faculty of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya

** Hofu Laboratory, Tokai Carbon Co., Hofu.

The graphitization of glassy carbon matrix in the carbon fiber/glassy carbon composite was studied by X-ray diffraction. The composite ground before carbonization formed only small amount of graphite component after the heat treatment at ca. 2800°C. However, the composite ground after carbonization showed remarkable graphitization of the matrix, as well as the composite block did. These results suggest that the stress accumulation due to the difference in shrinkage during carbonization changes the texture of matrix glassy carbon. The interaction between filler and matrix in carbon/carbon composites is discussed.

1. 緒 言

さきに、我々は炭素繊維／グラッシーカーボン複合材において、フィラーとマトリックスの間に相互作用があり、マトリックスであるグラッシーカーボンが黒鉛化することを報告した^{1)~3)}。これをフィラーとマトリックスの炭化過程における収縮率の違いに原因する応力の蓄積によるものと推定し^{2,3)}、数kbarsの応力の発生が考えられることを理論的に示すとともに、フィラーの熱膨張係数の測定⁴⁾およびフィラーとマトリックス境界領域での光密度の測定⁵⁾から実験的にこれを示した。一方、グラッシーカーボンなどの難黒鉛化性炭素は5kbars高圧下では、1500～1600℃以上で急激に黒鉛化されることが見出された^{6~7)}。したがって、複合材中でのグラッシーカーボンマトリックスの黒鉛化は蓄積応力による促進と考えられてきた。しかしながら、これら炭素繊維／グラッシーカーボン複合材においては、X線によって黒鉛成分の全く認められない低温処理物(たとえば、1000℃処理物)においてさえも、すでにフィラーとマトリックスの境界に光学的に異方性を示す領域が認められる²⁾。ま

た、高圧下加熱処理した難黒鉛化性炭素においても、1300℃以下ですでに粒の接触点で異方性領域が認められることが示されている^{6,8)}。最近、稲垣ら⁹⁾は高圧下加熱処理したグラッシーカーボンの微細構造を高分解能電子顕微鏡技術によって詳細に検討した。その結果、すでに1100℃付近から炭素六方網平面がよく配向した部分が生じ、それが粒子の接触部分から生じているものと予想された。このことは、前述の偏光顕微鏡観察結果とよく対応しており、また、黒鉛化が起こる以前にグラッシーカーボンの微細構造に大きな変化が生じていることを示している。したがって、複合材においても、1000℃近辺での炭化段階ですでに、グラッシーカーボンの組織に変化が生じていることが予想される。

本研究では、炭素繊維／グラッシーカーボン複合材を用い、炭化段階でのフィラー・マトリックス間の相互作用による組織変化の重要性を示すため、炭化処理前後で複合材を粉碎し、その後の高温処理による黒鉛化挙動をX線回折によって調べた。

2. 実 験

原料とした炭素繊維は市販のPAN系のものであり*その炭化したものとそれを2800℃に加熱処理したものを

* 名古屋大学工学部人工結晶研究施設：名古屋市千種区不老町

** 東海カーボン(株)防府研究所：防府市大字浜方569

* 東海カーボン社製、サーモロンAH

用いた。なお、本研究では仮に前者を炭化繊維(carbonized fiber)、後者を黒鉛化繊維(graphitized fiber)と呼んで区別した。これら繊維をフルフリールアルコール初期重合体中に、繊維軸を一方向にそろえて浸漬、成型し、その後、硬化させた。成型時の繊維量はフルフリールアルコール重合物に対して45体積パーセントとした。その硬化体の一部を150メッシュ以下にまで粉碎し、硬化体とともに、1000℃にまで加熱し、炭化させた。その後、成型体のまま炭化処理したものの一部をさらに150メッシュ以下に粉碎した。これら3種の試料、すなわち粉碎後炭化したもの、炭化後粉碎したもの、成型体のまま炭化したもの、を同時に工業用黒鉛化炉中で約2800℃に加熱処理した。また、比較のため、原料フルフリールアルコール初期重合体から同様の操作によって硬化体を作り、その炭化前後での粉碎物を作り、成型体とともに2800℃での加熱処理をおこなった。さらに、原料の炭化繊維および黒鉛化繊維についても、粉碎したものおよび繊維のままのもの2800℃への加熱処理も同時におこなった。

加熱処理後の各試料について(成型体は粉碎した後)シリコンを内部標準として常法によってX線回折線図形を測定した。なお、使用したX線はCu K α 線で、Niフィルターを用い、回折強度の測定は波高分析器をつけたシンチレーション計数管によっておこなった。

3. 実験結果

炭化繊維および黒鉛化繊維とグラッシーカーボンとの複合材およびその粉碎物について測定された002回折線図形をFig. 1に、原料とした2種の繊維についてのそれらをFig. 2に、グラッシーカーボンについてのそれらをFig. 3に示した。

複合材においては、炭化後の粉碎はその全体としての黒鉛化に対して顕著な影響を与えていない。しかし、炭化前に粉碎した場合には、少量の黒鉛成分が生成するにすぎず、大部分は26°付近のブロードな図形で示される乱層構造成分である。002回折線図形の形から2つの構造成分から成っていると仮定して、図上分離をおこない、その面間隔および結晶子の大きさを算出し、Table 1中に示した。高角側の成分の面間隔はいずれも約3.36Åであり、低角側の成分のそれは約3.42Åであり、従来の複合図形の分離の実験¹⁰⁾との対応から、前者を黒鉛構造成分、後者を乱層構造成分と呼ぶであろう。乱層構造成分の結晶子の大きさが原料繊維、粉碎処理によって変り、その図形から予想されるように、炭化前に粉碎した場合には約400Åでしかない。炭化後に粉碎した試料中の黒鉛構造成分が他の試料よりも若干小さい面間隔とより大きな結晶子の大きさを持っているが、その原因については明らかでない。しかし、2種の繊維を用いた場合にいずれも

Fig. 1 002 line profiles of the composites heat-treated at 2800 °C.

a) carbonized fiber/glassy carbon composites,

b) graphitized fiber/glassy carbon composites.

Fig. 2 002 line profiles of fibers heat-treated at 2800 °C.

Fig. 3 002 line profiles of glassy carbon heat-treated at 2800 °C.

Table 1 Interlayer spacing d_{002} and crystallite size L_c .

sample	grinding	d_{002}			L_c		
		G*	T*	B*	G*	T*	B*
carbonized fiber/glassy carbon	no	3.362	3.42		690	120	
	after carbonization	3.356	3.40		>1000	130	
	before carbonization	3.362	3.42		420	130	
graphitized fiber/glassy carbon	no	3.361	3.42		670	120	
	after carbonization	3.355	3.42		>1000	130	
	before carbonization	3.362	3.41		360	120	
carbonized fiber	no		3.40			102	
	after carbonization		3.40			105	
graphitized fiber	no		3.40			104	
	after graphitization		3.40			105	
glassy carbon	no		3.38	3.48		190	43
	after carbonization	3.361	3.42	3.48	550	>1000	50
	before carbonization	3.364	3.43	3.47	410	>1000	65

* G : graphitic component corresponding to the peak at high-angle side of 002 line

T : turbostratic component corresponding to the peak at low-angle side of 002 line

B : component corresponding to the broad peak of 002 line

同じ傾向が認められており、複合材中の黒鉛化の機構と関連する重要な情報がかくされているのかも知れない。

繊維はいつでも粉碎の黒鉛化に対する影響はほとんど無く、面間隔 $3.40 \text{ \AA}$ の位置にブロードな回折線を与える。一部の試料で 26.5° 付近に肩が生じているが、その主成分の図形はほぼ対称で、結晶子の大きさもほぼ $100 \text{ \AA}$ であった。なお、繊維の場合は、炭化前粉碎に相当する試料が無い。

一方、グラッシーカーボンの場合、Fig. 3に示したように全く異なった粉碎の効果を示している。すなわち、

ブロックのまま炭化し、高温処理したものは、いわゆるグラッシーカーボン特有の低角側に長く裾を引いた回折線図形を示した。それから機械的に算出した面間隔および結晶子の大きさ L_c は従来報告されている値とは大差ないが、本研究では2つの成分に分離して示した。これに対して、炭化処理前後に粉碎した試料は鋭い2本の回折線が明確に認められ、非常にブロードな成分とあわせて、3つの構成成分から成っていると考えられる。これは、まさに典型的な多相黒鉛化を示すとして解析をおこなった木炭¹¹⁾やフェノール樹脂炭の磨砕物¹²⁾のそれと非常

によく似ている。高角側の成分の面間隔は $3.36\text{\AA}$ 、低角側の成分のそれは $3.42\text{\AA}$ であり、類似試料のものと変わらない^{10,11)}。グラッシーカーボンの場合は粉碎を炭化の前におこなうか、後でおこなうかはその後の黒鉛化挙動に顕しい影響を及ぼさないとされる。

4. 考 察

炭素材料の多くは複合材である。たとえば、電極をはじめとする人造黒鉛材はコークスをフィラーとし、ピッチをバインダーとして成型・製造される。この場合は、ピッチから生成した炭素量はフィラーコークスからのものに比べて非常に小さく、マトリックスと呼ぶことはできない。これに対して、ここで用いた繊維あるいはその他の炭素材をフィラーとして、それを樹脂などで成型・製造する炭素／樹脂複合材、さらにそれを高温加熱処理することによって製造される炭素／炭素複合材の場合は、フィラーに対する樹脂あるいは樹脂などから生成した炭素の割合は大きく、これをバインダーと呼ぶことは適当でない。ここでは、これをマトリックスと呼んだ。しかし、この両者の区別は明確でなく、たとえばCornuaultら¹³⁾は50～97.5%のタールピッチとフルフリール樹脂を用いているがバインダー(原報“liant”)と呼んでいる。フィラー炭素とバインダーまたはマトリックス炭素との相互作用を考える際には、基本的には“バインダー”、“マトリックス”と言う呼び方に固執する必要はないと思われる。しかし、そのフィラーとの相互作用はピッチとたとえばフルフリール樹脂とでは大きな違いがある。

フィラーであるコークス粒をバインダーピッチで成型・炭化・黒鉛化した場合の、ピッチから生成した炭素の黒鉛化性については、人造黒鉛電極の製造とも関連して、多くの検討や議論がなされてきた。Noda and Inagaki¹⁴⁾はX線回折線図形の分離から、バインダーピッチから生成した炭素の黒鉛化性は、ピッチそのものを炭化・黒鉛化した場合に比べて著しく低いことを推定した。その原因として、ピッチがフィラー表面で薄い膜状となること、さらに混練中の空気との反応を考えた。Cornuaultら¹⁵⁾は天然黒鉛、コークスなどのフィラーをタールピッチまたは、フルフリール樹脂をバインダーとして成型・炭化・黒鉛化し、シモン試薬による酸化、X線回折、偏光顕微鏡観察によって、フィラー・バインダー間の相互作用について検討した。ピッチをバインダーとした場合は、フィラー単体の場合に比べて F_2 成分(Meringモデル¹⁶⁾における黒鉛構造をもつ成分)の生成が減少し、平均面間隔も若干大きいなど、彼等の表現によれば負の相互作用が認められる。これに対して、フルフリール樹脂をバインダーに用いた場合には、いづれも強い正の相

互作用が認められ、偏光顕微鏡下でフィラーとバインダーの境界付近でひんぱんに異方性の領域が観察されたとする。Reiswigら¹⁶⁾はフルフリールアルコール樹脂から作ったグラッシーカーボンをさらにフルフリールアルコール樹脂をバインダーとして成型したものについて、900℃での炭化処理後においてすでにフィラーとバインダーの境界に沿って光学的に異方性の領域が生成していること、そして2000～2200℃以上では面間隔 $3.36\text{\AA}$ を持つ黒鉛成分が層状組織として認められるようになることを見出した。我々は炭素繊維／グラッシーカーボン複合材についても同様の現象を見出した^{1～3)}。

本来それ自身は黒鉛化し難い炭素を生じるこれらの樹脂(たとえば、フルフリール樹脂)から生成したバインダーまたはマトリックス炭素が高温で黒鉛化する現象は、Reiswig¹⁶⁾が記したように塑性変形歪(たとえば、圧縮しえない核の周囲が収縮しようとする場合に生じる歪)が原因となっていると考えられる。もっと具体的に言えば、フィラーに比べてマトリックスの炭化過程における収縮が著しく大きく、そこに応力の蓄積が生じ^{3,4)}、それが原因となって黒鉛化するものと考えられる。しかし、これらの実験結果も、各製造操作のどの段階が重要なかを明示してはいなかった。すなわち、1)炭化過程での応力の蓄積が、その場でマトリックスの構造・組織を変えて、黒鉛化し易いものとしているのか、2)黒鉛化過程で蓄積応力の存在が必要で、いわゆる加圧下黒鉛化と同じ現象が生じたものなのかは明らかでなかった。

本実験では、複合材を150メッシュ以下に粉碎することによって、炭化過程で蓄積した応力が除きうるものと考えておこなわれた。その結果は、Fig. 1が示すように、炭化後に粉碎するか、しないかは複合材の黒鉛化に対してほとんど影響がなく、黒鉛化の際に蓄積応力の存在が必ずしも必要でないことを示している。これに対して、炭化前に粉碎したものは、少量の黒鉛成分しか生成しえず、上述の結果との比較から、炭化過程での蓄積応力がマトリックスの組織を変え、黒鉛化し易いものに変えていると考えるべきことを示している。なお、本実験では、顕微鏡観察をおこなっていないが、同種の複合材についてさきの偏光顕微鏡観察および磁気抵抗測定から黒鉛構造成分、乱層構造成分のほとんどがそれぞれマトリックス部分と繊維部分に対応しているものと考えられる。

原料繊維の場合に粉碎の効果が明確でないのは、繊維径が $10\mu\text{m}$ 前後であり、本実験での粉碎および篩分けによって実質的に粉碎処理をしたことにならず、繊維を切断したのみで、十分に細いものにしえなかったことに原因があるものと考えられる。

グラッシーカーボンの場合には、炭化前後で粉碎した

ものは、典型的な多相黒鉛化を示した。難黒鉛化性炭素については粉碎処理によって部分的な黒鉛化が促進されることが実験的に示されている^{12, 19)}。難黒鉛性炭素の特徴的な微細構造と関連して、それが炭化前後での粉碎処理によってどのような変化をうけているのか、さらに詳細に検討することが必要であろう。Fig. 1 に示した複合材を炭化前に粉碎したもので少量ではあるが黒鉛成分が生成しているのは、Fig. 3 に示したようなグラッシーカーボンマトリックスに対する粉碎効果によるものであろう。

終りに、本研究の発表を許可された東海カーボン株式会社当局に感謝します(日本化学会第27秋季年会(1972, 名古屋)発表)。

文 献

- 1) S. Yamada, K. Tamada & M. Inagaki, High Temp.-High Press. 5, 353 (1973).
- 2) Y. Hishiyama, M. Inagaki, S. Kimura & S. Yamada, Carbon 12, 249 (1974).
- 3) 木村脩七, 安田栄一, 田中英彦, 山田恵彦, 窯協誌 83, 122(1975).
- 4) K. Kamiya & M. Inagaki, Carbon 11, 429 (1973).
- 5) K. Kamiya, M. Inagaki, M. Mizutani & T. Noda, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2169 (1968).
- 6) M. Inagaki, K. Horii & S. Naka, Carbon 13, 97 (1975).
- 7) M. Inagaki & S. Naka, J. Mat. Sci. 10, 814 (1975).
- 8) K. Kamiya & M. Inagaki, Carbon 9, 287(1971).
- 9) M. Inagaki, A. Oberlin & S. de Fonton, High Temp.-High Press. (in press).
- 10) R. E. Franklin, Proc. Roy. Soc. London A209, 196 (1951);
大谷杉郎, 大谷朝男, 炭素 1971 (No. 64) 10;
稲垣道夫, 神谷寛一, 炭素 1972 (No. 71) 135.
- 11) 稲垣道夫, 神谷寛一, 炭素 1971 (No. 66) 76.
- 12) 小林和夫, 白石 稔, 鈴木健一, 炭素 1973 (No. 74) 83.
- 13) P. Cornuault, F. du Chaffaut, J. Rappeneau, M. Yvars & A. Fillatre, Carbon 4, 411 (1966); 6, 857 (1968).
- 14) T. Noda & M. Inagaki, "Fifth Conference on Carbon Vol. II", p. 559 (1962) Pergaman Press.
- 15) J. Mering & J. Maire, "Les Carbones" p. 129~186 (解説として: 稲垣道夫, 神谷寛一, 田岡啓子, 炭素 1967 (No. 48) 24.)
- 16) R. D. Reiswig, L. S. Levinson & J. A. O'Rourke, Carbon 6, 124 (1968).
- 17) S. Nakamura, T. Ishii & S. Yamada, "Symposium on Carbon, Tokyo" (1964) Paper IX-6.
- 18) E. Fitzer, W. Schaefer & S. Yamada, Carbon 7, 643 (1969).
- 19) A. Oberlin & F. Rousseaux, C. R. 274, C-108 (1972).