グラッシーカーボン/グラッシーカーボン 複合材の黒鉛化

田中英彦*・木村脩七*・玉田興史**・稲垣道夫***

(昭和52年8月11日受理)

Graphitization of Glassy Carbon/Glassy Carbon Composite

Hidehiko Tanaka and Shiushichi Kimura

Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro, Tokyo

Koshi Tamada

Tokai Carbon Co. Ltd., Hofu Research Laboratory, Hofu

and

Michio Inagaki

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

Reiswig¹⁾はポリフルフルアルコールから作ったグラッシーカーボン粒をフィラーとして、ポリフルフルアルコールをバインダーとして成型した場合、900℃炭化処理後に、フィラーとバインダーとの境界に光学的に異方性を示す領域が生成すること、そして2000～2200℃処理後には黒鉛構造が部分的に生成することを見出した。この結果は、フルフルアルアルコールなどの熱硬化性樹脂を炭化して製造される各種のガラス状炭素が典型的な難黒鉛化性炭素であること²⁾、また、フラン樹脂などの硬化体の粒をフィラーとして、ほぼ同種の樹脂をバインダーとして成型、炭化することによってグラッシーカーボン成型体がえられること³⁾と一見矛盾しているようにも思われる。一方、我々は、炭素繊維/グラッシーカーボン複合材を中心とした炭素/炭素複合材中のフィラーとマトリックスとの相互作用に注目し、フィラーとマトリックスの炭化過程での収縮の違いによる境界面での応力の蓄積と、そのためのマトリックス・グラッシーカーボンの組織の変化、また、その結果として的高温処理による黒鉛への構造変化について検討してきた⁴⁻⁷⁾。

本研究では、工業的にフラン樹脂硬化体の粒をフィラーとしたグラッシーカーボン製造と全く同じ工程で、硬化体の代りにその1000℃処理物をフィラーとして、グラ

ッシーカーボン成型体を調製し、その組織、構造変化を偏光顕微鏡、X線粉末法によって検討し、Reiswig¹⁾の結果を再確認した。そして、フィラーが炭化されているかいないかが生成する炭素材の構造、組織、ひいては性質に大きな差を生ずることを示し、フィラーとマトリックス(またはバインダー)との間の相互作用の重要性を強調した。

1000℃で炭化処理した試料の偏光顕微鏡写真をFig. 1 a)に示す。バインダーもまた炭化しているので、その部分を炭化処理以前のフィラー粒と区別することは困難であるが、いずれにしろ、粒の境界付近で光学的に異方性を示す領域が生じている。このような異方性領域は、硬化体粒をフィラーとしたものでは認められず、すべて光学的に等方性であった。この結果はフィラーを1000℃まであらかじめ炭化処理してあることが複合体とした場合の異方性領域の生成に対して支配的要因であることを示している。一方、フラン樹脂を炭化してゆく過程で、800℃付近までに大きな重量減少と体積収縮のあることが知られている²⁾。したがって、硬化体粒をフィラーとした場合は、1000℃までフィラーもバインダーも同じように大きな体積収縮をするのに対して、収縮のすでに終わったフィラー粒を用いた場合は、バインダーのみが収縮しなければならぬが、それがフィラー粒によって阻害され、境界付近に応力の蓄積、そしてさらに組織の変化が生じるものと考えられる。

Fig. 1 b)には、この試料をさらに約2800℃に加熱処理したものの組織を示した。等方性の角ばった粒の間に

* 東京工業大学工業材料研究所：東京都目黒区大岡山

** 東海カーボン(株)防府研究所：防府市大字浜方569

*** 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

Fig. 1 Micrographs of the glassy carbon/glassy carbon composite under polarized light.

- (A) 1000°C-treated
(B) 2800°C-treated

強い異方性を示す領域が生成している。この異方性領域は従来の炭素繊維/グラッシーカーボン複合体についての同様の研究から類推して、バインダーとして使ったフラン樹脂から生成したものと考えられる。この試料は非常にシャープで強い002および004回折線図形を示し、その回折角から求めた面間隔は $3.36\text{\AA}$ であった。なお、Fig. 1 a)およびb)でみられるように、この試料は多くのクラックを含んでいる。このことは、ガラス状炭素を作る一つの重要な要件である全体としての均質な収縮が、収縮のすでに終わった粒の存在のために阻害されていることを示している。

本研究の結果は、さきのReiswigら¹⁾の結果を再確認するとともに、彼らはフィラー粒の熱履歴を明示してい

ないが、少なくとも1000°C付近の加熱処理を受けたものを使ったと思われる。本研究の結果は、あらためて、フィラーとバインダー(またはマトリックス)との相互作用の重要性を示しており、1000°C付近の加熱処理を受けたグラッシーカーボンはバインダーとして用いた同じ原料フラン樹脂とはその炭化過程ではもはや異質なものであるとして挙動し、複合体として考える必要のあることを示している。このような複合体との観点に立つと、さきにNakamuraら⁸⁾、Fitzerら⁹⁾、およびKamiya & Inagaki¹⁰⁾によって報告された天然黒鉛を混合したグラッシーカーボンが黒鉛化することと同一に説明できるとと思われる。さらに、この結果はバインダーまたはマトリックスとしての炭素のみでなく、フィラーとしての炭素およびバインダーとフィラーとの組み合わせをどのように選ぶかによって、広い範囲の構造と組織を持つ炭素/炭素複合材を製造しうる可能性を示唆するとともに、その選択の重要性を示しているともいえる。今後、このようなフィラー・マトリックスまたはバインダーの選択を含めた相互作用に関する基礎的な研究が必要であろう。

謝辞：本研究の結果の公表を許可された東海カーボン株式会社に対して謝意を表します。また、終始有益な御助言と御協力をいただいた同社防府工場長山田恵彦氏に感謝します。

文 献

- 1) R. D. Reiswig, L. S. Levinson & J. A. O'Rourke, Carbon 6, 124 (1968)
- 2) T. Noda, M. Inagaki & S. Yamada, J. Non-Crystalline Solids 1, 285 (1969)
- 3) 日本特許, 昭41-12092(昭和41.7.4)
- 4) S. Yamada, K. Tamada, & M. Inagaki, High Temp-High Press 5, 353 (1973)
- 5) Y. Hishiyama, M. Inagaki, S. Kimura & S. Yamada, Carbon 12, 249 (1974)
- 6) 木村脩七, 安田栄一, 田中英彦, 山田恵彦, 窯協誌, 83, 122(1975)
- 7) 稲垣道夫, 玉田典史, 山田恵彦, 炭素, 1977[No. 90], 85(1977)
- 8) S. Nakamura, T. Ishii & S. Yamada, "Symposium on Carbon, Tokyo" (1964) Paper No IX-6
- 9) E. Fitzer, W. Schaefer & S. Yamada, Carbon 7, 643 (1969)
- 10) K. Kamiya & M. Inagaki, Carbon 11, 429 (1973)