メソフェーズピッチ系炭素繊維の 高温空気酸化に伴う形態変化

小林和夫, 舟橋博幸, 内山休男

(平成3年9月13日受理)

Morphological Change of Mesophase Pitch-based Carbon Fiber by Air Oxidation at High Temperature

Kazuo Kobayashi, Hiroyuki Funabashi and Yasuo Uchiyama

Nagasaki University
Department of Materials Science and Engineering
1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852, Japan

Morphological change by air oxidation at high temperature was investigated for some kinds of mesophase pitch-based carbon fibers with different microstructures and different graphitization degrees and was compared with that of PAN-based carbon fiber. By oxidation striations and pits appeared on the fiber surface and the surface appearance of the oxidized fibers suggested that oxidation behaviour was affected strongly by microstructure of the fiber. That is, the region where edges of carbon basal planes concentrated on the surface was preferentially oxidized. Pits generally formed in array along striation parallel to the fiber axis. Morphology of the pit was a little different between the fiber with radial structure and the one with onion structure. V shape crack observed for some of the fiber with radial structure changed to larger U shape crevasse by oxidation. The oxidation temperature at which morphological change appeared shifted to higher temperature for the fiber with higher graphitization degree. While, pits formed irregularly and diameter of the fiber decreased gradually by oxidation in the case of PAN-based carbon fiber.

KEYWORDS: Morphology, Mesophase Pitch carbon fiber, oxidation

1. はじめに

炭素繊維は、炭素繊維/炭素複合材など高温構造材としての使用が進みつつあり、今後、宇宙・航空など先端産業分野への展開が期待されている。材料が高温下で使

用される場合、当然材料の耐熱性が問題となる。炭素繊維など炭素材料は真空あるいは不活性雰囲気中では十分に高温まで使用可能であるが、酸素が存在する空気中などでは約400°C前後から酸化消耗が始まる。そこで耐酸化性改善の方策が検討されるわけであるが、炭素繊維を構成要素とする材料においては、まず炭素繊維そのものの酸化挙動を知る必要がある。

長崎大学工学部材料工学科：〒852 長崎市文教町1-14

炭素繊維自体の酸化についてはすでに McKee ら¹⁾ の主として PAN 系炭素繊維およびレーヨン系炭素繊維についての酸化挙動の報告、Dhami ら²⁾ によるピッチ系炭素繊維の空気酸化による酸化挙動の報告、また、遠藤ら³⁾ による気相成長炭素繊維の空気酸化の挙動に関する報告がある。彼らの実験によれば、いずれも炭素繊維の酸化挙動にはそれぞれの炭素繊維の有する微細構造が反映されている。また、Jones ら⁴⁾ は炭素繊維の耐酸化性を改善する目的でホウ素を炭素繊維に固溶させ酸化実験を行っているが、その際、ホウ素が固溶していないメソフェーズ炭素繊維と PAN 系炭素繊維において、前者では酸化により黒鉛質の表面層が残る、内部の乱層構造コアが消失して繊維は中空状となることを述べている。しかし、微細構造および黒鉛化度の異なる炭素繊維が酸化温度に伴いどのように形態変化して行くか系統的に調べた報告はいたって少ない。

本研究は異なる微細構造および黒鉛化度をもつメソフェーズピッチ系炭素繊維について空気酸化を行い、酸化温度と繊維の形態変化との関係を調べ、PAN 系炭素繊維のそれと比較したものである。

2. 実験方法

酸化実験に供した試料は、微細組織と黒鉛化度の異なるメソフェーズピッチ系炭素繊維 5 種と PAN 系炭素繊維 1 種の計 6 種である。酸化実験の装置を Fig.1 に示す。各炭素繊維は、それぞれの束の 1~2 mg を白金線で支持したアルミナボートの上に乗せ、径 17 mm の石英反応管に入れ、N₂ (流量 60 cc/min) 気流中で昇温し所定温度に達したのち乾燥空気 (流量 50 cc/min) を流しながら所定温度で 30 分間酸化させた。

酸化後の繊維については、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により酸化温度と酸化による微細組織変化との関係を調べ、また、引張試験により酸化による繊維強度劣化の変化を調べた。引張試験は単繊維試験方法 (JIS R 7601-1980)⁵⁾ に基づき、各炭素繊維 10~15 本について

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for air oxidation of carbon fiber.

ロードセル、5 kg、クロスヘッドスピード、0.1 mm/min、の条件で引張試験を行い、繊維径は SEM 観察より測定した平均値を用いて引張強度を求めた。

また、熱天秤を用い、各炭素繊維の空気中における酸化重量変化の測定を行った。この場合、炭素繊維はメノウ乳鉢で粉碎した粉末に希釈剤として標準アルミナを少量加えた 15 mg を通常空气中、昇温速度は 5°C/min の条件で測定した。

3. 結果と考察

3.1 供試料の特性

各供試料の記号、出発原料と焼成温度、ならびに X 線測定により求めた $d_{(002)}$ および $L_{c(002)}$ 、引張り強度、引張り弾性率、SEM 観察による繊維の微細組織形態の大まかな分類を Table 1 に示す。MP10-R, MP15-R, MP20-R, MP24-R は A 社製メソフェーズピッチ系炭

Table 1 Data of original carbon fibers used for oxidation test.

Sample No.	Material	HTT (°C)	Tensile Strength (MPa)	Modulus of elasticity (GPa)	$d_{(002)}$ (Å)	$L_{c(002)}$ (Å)	Texture
MP10-R	Mesophase pitch	1000	2500	161	3.440	24	radial
MP15-R	Mesophase pitch	1500	2912	262	3.445	43	radial
MP20-R	Mesophase pitch	2000	3500	519	3.431	128	radial
MP24-R	Mesophase pitch	2400	4578	841	3.397	196	radial
MP15-O	Mesophase pitch	1400-1500	3353	277	3.442	28	onion
P15	PAN	1400-1500	3833	240	3.429	18	amorphous

Fig. 2 SEM photographs of the typical microstructure of carbon fibers used for oxidation test. A: mesophase pitch-based carbon fiber with radial structure heat-treated at 1000°C (MP10-R), B: mesophase pitch-based carbon fiber with onion structure heat-treated at 1400 – 1500°C (MP15-O) and PAN-based carbon fiber heat-treated at 1400 – 1500°C (P15).

素繊維であり黒鉛化度の異なる試料である。これら炭素繊維は Fig. 2 の SEM 像にみられるように 1000°C 焼成品 (MP10-R) の繊維断面はラジアル構造をしており、半径方向に大きなクラックの存在する繊維も観察された。MP15-O は B 社製メソフェーズピッチ系炭素繊維の 1400～1500°C 焼成品であり、組織はオニオン構造に近いものであった。P15 は C 社製 PAN 系炭素繊維の 1400～1500°C 焼成品であり、組織は非晶質構造あるいはランダム構造に近いものと推定された。

Fig. 3 Change of weight loss for the carbon fibers measured by thermogravimetry.

3.2 熱天秤による酸化重量変化

各炭素繊維の熱天秤による酸化重量変化を Fig. 3 に示す。同一原料繊維で黒鉛化度の異なるラジアル構造を有するメソフェーズピッチ系炭素繊維 (MP10-R～MP24-R) は焼成温度の低い MP10-R の減量開始温度が約 470°C、焼成温度の高い MP24-R が約 550°C と黒鉛化度の高い繊維ほど酸化開始温度および完全に消失する温度が高温側にシフトしていることが認められた。また、この同一原料繊維系列間では減量曲線の傾きはほぼ相互に等しかった。オニオン構造を有するメソフェーズピッチ系炭素繊維 (MP15-O) および PAN 系炭素繊維 (P15) においては、あらかじめサイジング剤を除去しなかったため、約 300°C からサイジング剤の分解による重量減少が生じた。両者についてはサイジング剤による減少領域の重量変化曲線に接線を引き、その接線から曲線がはずれる点を繊維の重量減少開始温度とした。その結果、両者とも炭素繊維自体の重量減少は約 500°C で始まり、約 800°C で完全に消失した。

3.3 SEM 観察による形態変化

3.3.1 メソフェーズピッチ系炭素繊維 (MP10-R～MP24-R)

1000°C 焼成品 (MP10-R) の酸化温度に伴う繊維形態の変化を Figs. 4, 5 に示す。400°C 付近まではほとんど変化は見られず、450°C 付近で繊維軸に平行なストリェーションが顕著になった。500°C になると酸化による形態変化がかなり歴然としてきた (Fig. 4B)。すなわち、ストリェーションはさらに顕著になり、表面凹凸形状から判断すると径 0.2～0.3 μm 前後の繊維束が表面付近では繊維方向に平行に並んでいるのが認められた (Fig. 4B, Fig. 5A)。また、酸化前に観察されたシャープな V 字形クラックはえぐれ始め、クラック幅が大きくなった。550°C になるとクラックがさらにえぐれ (Fig. 5B)、U 字形の溝状となり繊維によっては内部が侵蝕

Fig. 4 SEM photographs of the mesophase pitch-based carbon fiber (MP10-R) after oxidation at 400°C(A), 500°C(B), 550°C(C), and 600°C(D).

Fig. 5 SEM photographs of the mesophase pitch-based carbon fiber (MP10-R) after oxidation at 500°C(A), 550°C(B), 600°C(C) and 650°C(D).

Fig. 6 SEM photographs of the mesophase pitch-based carbon fiber (MP15-R) after oxidation at 600°C(A), 650°C(B) and 700°C(C, D).

される現象が認められた。600°C酸化ではFig.5Cに示すように繊維径は酸化前の半分位まで減少し、繊維全体の形状が変化した。これらの形態変化からみると、繊維内部組織は均質ではなく、径0.2~0.3 μm程度の繊維束が集合して一つの束を構成し、その束がいくつか集合して一つの繊維を構成していることが推定される。650°Cの酸化ではもはや原形をとどめておらず、750°Cでは繊維は完全に消滅した。

1500°C焼成品(MP15-R)の酸化温度に伴う繊維形態の変化をFig.6に示す。約1500°Cで焼成した繊維は他とやや異なる特徴的な酸化挙動を示した。すなわち、600°C付近までは酸化による形態変化は余り認められず、650°Cで微細なピットが繊維表面全体に出現した(Fig.6B)。このピットは繊維軸に平行なストリェーション上に形成されており、繊維の微細構造と密接に関連していると思われる。700°C酸化では微細なピットが集まって大きなピットが形成され虫食い状の形態を示した(Fig.6C)。また、一つ一つのピットは穴の縁が繊維表面から急傾斜で落ち込む形状をしており、後述するオニオン構造組織を有する炭素繊維に現れるピットの形状とは異なっていた。2000°Cあるいは2400°C焼成品になるとFig.7に示すように表面のストリェーションが顕著になる温度が700°Cから750°C付近とさらに高温側にシフトした(Fig.7B, C)。ストリェーションに沿って

Fig. 7 SEM photographs of the mesophase pitch-based carbon fiber (MP20-R) after oxidation at 650°C(A), 700°C(B) and 750°C(C).

Fig. 8 SEM photographs of the mesophase pitch-based carbon fiber (MP15-O) after oxidation at 550°C(A), 600°C(B), 650°C(C) and 750°C(D).

多くの微細なピットの発生が観察できるが、1500°C 焼成品にみられたピットの様相とはかなり異なっており、酸化が繊維表面全体で一様に進行する傾向が認められ、800°C 酸化では繊維全体が消失した。

3.3.2 メソフェーズピッチ系炭素繊維 (MP15-O)

オニオン構造に近い組織を有する約1500°C 焼成のこの繊維の形態変化を Fig.8 に示す。酸化温度 600~650°C で繊維表面のストリエーションが顕著になっており、特に炭素網表面のエッジが繊維表面に集中的に露出している部分は酸化の進行が早く繊維軸方向に平行な溝が形成されているのが認められた (Fig.8B 矢印)。650°C 付近からピットの形成が観察された (Fig.8C)。このピットの形状は、MP15-R にみられたピットの形状と異なり、多くの場合、ピットの周辺部がなだらかに傾斜しておりピット径方向に比較して深さの浅い形状をしていた。これは酸化侵蝕がピットの深さ方向より半径方向への進行が著しかったためと思われる。ストリエーションもラジアル構造の繊維にみられたほどの輪郭は鮮明ではない。これらピットおよびストリエーションの形状はオニオン構造のもつ年輪状の層面構造が酸化挙動に反映されたものと考えられる。700~750°C では表面の凸凹化が進み、繊維全体の変形が観察された (Fig.8D)。これは、炭素層面が繊維表面に平行に配列した領域は比較的に酸化され難く、炭素層面エッジ部分が表面に露出し

Fig. 9 SEM photographs of the pit observed on the mesophase pitch carbon fiber (MP15-O) after oxidation at 650°C.

ている領域は酸化が進行し易く凹部が成長するためと考えられる。また、生成したピットのなかには、Fig. 9 に示したように不純物と思われる粒子がピット中に存在している場合があり、ピットの形成には表面に付着した不純物が寄与している場合もあることが推定された。

3.3.3 PAN 系炭素繊維 (P15)

約1500°C 焼成の PAN 系炭素繊維 (P15) の酸化に伴う形態変化を Fig.10 に示す。酸化前の繊維においては、表面がサイジング剤に覆われゆるやかな凸凹が見られたが、酸化によりサイジング剤が除去され、550°C ではピ

Fig. 10 SEM photographs of the PAN-based carbon fiber (P-15) after oxidation at 550°C(A), 650°C(B) and 700°C(C, D).

Fig. 11 Relation between tensile strength of carbon fibers and the oxidation temperature.

ットの発生が見られた (Fig. 10A, B 矢印)。PAN 系炭素繊維の多くの場合、ピットの発生はピッチ系炭素繊維の場合と異なり組織的なものではなく散在的であった。また、ピットの形状は、MP15-R に発生したピットと同様に繊維軸方向に径がやや長い楕円形を呈し、ピットの輪郭は明瞭であった。また、ストリエーションもピッチ系炭素繊維ほど顕著ではないがその形成が観察された。高温になるにつれて繊維全体がやせ細り、また、650°C および 700°C 酸化でみられるように一つ一つのピットが

次第に成長して繊維が分断される現象 (Fig. 10C 矢印) が観察された。

3.4 炭素繊維の酸化と引張り強度の変化

酸化温度と各炭素繊維の引張り強度との関係を Fig. 11 に示す。同一原料繊維の MP10-R, MP15-R および MP24-R を比較すると、黒鉛化度の高い繊維ほど高い強度を有していることが判る。SEM により観察された繊維表面に形態変化が現れてくる温度と引張り強度が低下してくる温度を調べてみると、MP10-R においては両者とも約 450°C でほぼ一致したが、他の繊維の場合は形態変化が出現する温度より 50~200°C 低い温度で強度低下が始まっているようである。このことは SEM では観察できない微細なピット、クラックなどの欠陥がすでに低温側から発生したことを示唆している。

3.5 考 察

メソフェーズピッチ系炭素繊維はその原料および製造プロセスにより幅広い異なる微細構造をとることが知られている。したがって、繊維の酸化挙動がその微細構造によって影響を受けることは予測できることである。Jones ら⁴⁾ はメソフェーズピッチ系炭素繊維 (Amoco Performance Products 製、2500°C 焼成品) は空気酸化により繊維内部の乱層構造部分が優先的に酸化され、表面付近の黒鉛構造部分が残る、繊維内部が空洞化した

形態となることを報告している。本酸化実験からも優先的に酸化をうける領域と受けない領域とから繊維は構成されていることがわかるが、その構成が一樣あるいは表層部と内部コアの2領域からなるといった単純な組織ではなく、もっと複雑な構成をしており、大きく全体的にはラジアルあるいはオニオン構造を呈しているものと考えられる。

黒鉛結晶には異方性があり、c 軸方向より a 軸方向、すなわち、層面よりエッジ面の酸化進行が著しいことが知られている⁵⁾。ラジアル構造の繊維においては、炭素網平面のエッジ、また、結晶子集合体の層面領域間に存在する欠陥の多い不規則構造部分が多く表面に露出しており、そのため、酸化により繊維軸に平行なストリエーションが顕著に現れ、また表面に露出した炭素網平面のエッジ列においても結合の弱い不規則構造部分あるいは欠陥部分が優先的に酸化され、ストリエーションに沿ったピットが形成されたと推定される。また、約1500°C 焼成のラジアル構造繊維では特にピットの発生が顕著であり、この焼成温度付近では酸化侵蝕の起点となる構造欠陥が比較的多く内在することが示唆される。MP-R 系炭素繊維については焼成温度と引張り強度の関係で1500°C 付近で一度強度が低下する、あるいは強度増加が一度ストップする現象があること⁶⁾が知られており、これと対応していることが考えられる。

MP20-R および MP24-R においてピットの形成が少なくなったのはこの不規則構造部あるいは欠陥部分が熱処理により修復され黒鉛化された構造になっていたためと考えられる。

オニオン構造の繊維においても炭素網平面のエッジ部分が表面に露出している箇所があり、優先的に酸化をうけ、ストリエーションを顕著にし、また、集中している部分は大きく溝を形成している。しかし、炭素層面が表面に平行にあるため、その部分ではラジアル構造繊維より酸化し難い。それゆえ、Fig. 3 にみられたように酸化速度も比較的に遅く、また、生成したピットも深さ方向より半径方向により進むため、ラジアル構造繊維に現れたピットと形態が異なると考えられる。酸化挙動からみると、メソフェーズピッチ系炭素繊維の微細構造は単純ではなく、細かな繊維がいくつか集まり集合体をつくり、その繊維束がいくつか集合して一つの繊維を構成しており、全体としてラジアルあるいはオニオン等の組織を呈すると推定される。

McKee ら¹⁾は PAN 系炭素繊維 (Modmor, Morganite 製) について 700°C 空気酸化を行い、酸化の初期にピットが生成しその後それらが消滅し、繊維径の減少とともに平滑な表面形態になっていくことを報告して

いる。本実験による PAN 系炭素繊維においてもほぼ同様の傾向がみられたが、繊維径の減少とともに初期生成したピットはさらに拡大し、深くえぐれた部分から繊維の切断および消滅が始まるプロセスで酸化が進行していくと推定された。

4. ま と め

酸化が炭素繊維の形態変化に及ぼす影響を調べる目的で、異なる微細構造および異なる黒鉛化度を有する数種の炭素繊維を空气中、450~750°C の温度範囲で酸化実験を行った。その結果、メソフェーズピッチ系炭素繊維においては、酸化に伴いストリエーションやピットが顕著に現れるが、それらの生成と形態は繊維の微細構造と大きく関係していることが判った。すなわち、酸化侵蝕は炭素網平面のエッジが繊維表面に集中して露出している部分から優先的に進行した。ラジアル構造繊維ではピットの成長がピット径方向より深さ方向へ進みやすいが、オニオン構造繊維では径方向に酸化が進行しやすく、したがって、ピット形状は両者では異なってきた。黒鉛化の高い繊維はどストリエーションやピットの出現が顕著になる温度が高温側にシフトした。しかし、ピットの生成には一部表面不純物に起因するものもあると考えられた。PAN 系炭素繊維ではピットの生成は不規則であり、酸化が表面より内部へ比較的均一に進行し、全体がやせ細っていく現象が見られた。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、種々の御助言をいただいた工業技術院九州工業技術試験所山田泰弘首席研究官、長崎大学地域共同研究センター鈴木哲雄客員教授に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) D.W. McKee and V.J. Mimeault, "Chemistry and Physics of Carbon 8", Marcel Dekker, Inc, New York (1973) p. 151.
- 2) T.L. Dhami, L.M. Manocha and O.P. Bahl, *Carbon* **29**, 51 (1991).
- 3) 遠藤守信, 小山恒夫, 炭素 **1980** [No. 101] 59.
- 4) L.E. Jones and P.A. Thrower, *Carbon* **29**, 251 (1991).
- 5) J.M. Thomas, "Chemistry and Physics of Carbon 1," Marcel Dekker Inc, New York (1965) p. 121.
- 6) 鈴木哲雄, 私信.