ホウ素の固溶が炭素繊維の構造と高温酸化特性に及ぼす影響

小林和夫, 舟橋博幸, 佐野秀明, 成 会明, 内山休男

(平成5年7月9日受理)

Influence of Boron-doping on Structure and Thermal Oxidation Property of Carbon Fibers

Kazuo Kobayashi, Hiroyuki Funahashi, Hideaki Sano, H.M. Cheng and Yasuo Uchiyama

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

Influence of boron-doping through different methods was investigated on d-spacing and apparent crystallite size, and oxidation resistance of carbon fibers with different microstructure. With diffusion of boron into carbon fiber, $d_{(002)}$ spacing decreased and crystallite size, $L_{c(002)}$, increased. However, the change of the X-ray parameter was different among carbon fibers with different microstructure. Many small grains of precipitates were formed on fiber surface by reaction of carbon and boron in the cases of using B_2O_3 or B_4C powder as boron-dopant. With formation of the precipitates, degradation in strength was observed and the degradation was considered to be due to formation of defects around the precipitates. In all cases, weight-loss curve with oxidation temperature shifted about 50-150°C to higher temperature side than those of non-doped fibers. However, formation of pits by oxidation was observed for the carbon fiber boron-doped by B_2O_3 and B_4C powder method. However, formation of precipitates and defects were not so remarkable on the surface for the fibers boron-doped with vapor deposition method, and this suggested that homogeneous boron-doping is preferable to improve oxidation resistance of carbon fiber.

KEYWORDS: Carbon fiber, Boron-doping, Oxidation

1. はしがき

黒鉛構造にホウ素が拡散固溶することは知られている。Lowell¹⁾によれば、黒鉛へのホウ素固溶量は2350°Cで最大2.35atm%である。黒鉛構造へのホウ素の固溶は約2000°Cから始まり、層面間隔の減少と見掛けの結晶子の増大といういわゆる黒鉛化促進現象がこれに伴う。また、コークス粉末体の場合、ホウ素元素が存在す

ると、さらに圧力下の条件で焼結による緻密化が進行してバインダーレス高密度ホウ素固溶黒鉛体が作成される^{2),3)}。すなわち、コークス粉末にホウ素源としてホウ化物あるいは B_4C などを添加し、圧力下で焼結することによりホウ素固溶黒鉛焼結体は作成されるが、添加するホウ化物が多い場合には、黒鉛/ B_4C またはホウ化物複合体となる。これらホウ素固溶黒鉛体あるいは黒鉛/ B_4C またはホウ化物複合体は、高温空気酸化特性が著しく改善される⁴⁾。

一方、炭素繊維/炭素複合体の応用が進むにつれて、

高温空気雰囲気下での酸化が実用上の課題となり、耐高温空気酸化特性を改善する研究が活発に進められている。これらの多くは、炭素材、炭素繊維あるいはC/C複合材にホウ素化合物、燐化合物などを添加、コーティングあるいは含浸させて、それらの酸化抑制効果を調べた研究である^{5)~7)}。

ホウ素を置換固溶させた炭素繊維の酸化挙動については、Jones⁸⁾がホウ素固溶量にかかわらず酸化抑制効果があること、ある固溶量以上では黒鉛化が促進されること、また、多量になると機械的強度の低下が生じることを報告している。

本研究はPAN系およびピッチ系の微細組織の異なる各種炭素繊維にホウ素を異なる方法で拡散固溶せしめ、ホウ素固溶が各種炭素繊維の面間隔、 $d_{(002)}$ 、見かけの結晶子の大きさ、 $L_{c(002)}$ 、形態、引張強度および高温酸化挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的としたものである。

2. 実験方法

実験にはTable 1に示す3種類の炭素繊維を用いた。いずれも約1500℃の焼成履歴をもつPAN系炭素繊維1種(以下、P15と称す)とオニオン構造およびラジアル構造を有するピッチ系炭素繊維2種(以下、それぞれMP15-OあるいはMP15-Rと称す)である。サイジング剤を施された炭素繊維については、予め、炭素繊維をアセトン中で超音波洗浄してサイジング剤の除去を行った。

各炭素繊維へのホウ素の固溶は次の3種の方法によって行った。

- 1) 黒鉛ボート中に約0.05mgの炭素繊維を入れ、炭素繊維の重量に対して1~5倍の B_2O_3 粉末(平均粒径、7.2 μm)と2gの黒鉛粉末(メソカーボンマイクロビーズ、平均粒径5.6 μm)の混合粉末で覆い、さらに、試料の酸化を防ぐためにその上部および下部を黒鉛粉末で覆った。そして、その黒鉛ボートを黒鉛チューブ中に置き、超高温炉を用い、2500℃、1h、Ar雰囲気中で加熱処理した。
- 2) 黒鉛ボート中に約0.05mgの炭素繊維を炭素繊維の重量に対して1~3倍の B_4C 粉末(平均粒径、1.8 μm)と2gの黒鉛の混合粉末(メソカーボンマイクロビーズ、平均粒径、5.6 μm)で覆い、同様に超高温炉中で2500℃、1h、Ar雰囲気中で加熱処理した。

Table 1 Carbon fiber samples used in the experiment.

Sample	Precursor	HTT(°C)	Texture
P15	PAN	1500	Amorphous
MP15-O	Mesophase pitch	1500	Onion
MP15-R	Mesophase pitch	1500	Radial

3) アルミナプレート上に炭素繊維(MP15-O)をなるべく重なり合わないよう並べ固定し、蒸着装置中のターゲットから60mmの一定距離に設置した。次に、105mm×10mm×2mmのサイズを有し、中央が厚さ1mmに窪んだ黒鉛基板上に金属ホウ素を乗せ、黒鉛基板両端をスライダックに接続、電流を流すことにより基板を発熱させ、金属ホウ素を蒸発させることにより繊維表面にホウ素を蒸着させた。この場合、ホウ素は繊維表面の蒸着源に面する側に蒸着されることになる。ここでは、繊維片側面のみの蒸着とし、片側面のみの蒸着がその後の熱処理によるホウ素の固溶と繊維の酸化に及ぼす影響を調べることにした。金属ホウ素が蒸着した繊維は、黒鉛ボートに入れ、酸化防止のため黒鉛粉末で周囲を覆い、同様に、超高温炉で2500℃、1h、Ar雰囲気中で加熱処理した。

2500℃の加熱処理によりホウ素を固溶させた炭素繊維については、SEMにより形態観察、繊維を粉末にし学振法に準じてX線回折により面間隔、 $d_{(002)}$ 、および見掛けの結晶子、 $L_{c(002)}$ を測定し、ホウ素固溶処理を行わず2500℃処理した繊維のそれらと比較した。また、 B_2O_3 を用いてホウ素固溶処理したMP15-Oについては引張強度測定を行った。

酸化実験は、乾燥空気雰囲気中の温度上昇に伴う各炭素繊維の重量変化を熱天秤により測定することによって行った。昇温速度は室温から500℃まで10℃/min、500~1000℃まで5℃/minとし、乾燥空気流量は10cc/minとした。また、電気炉中、500~700℃の各温度で、乾燥空気中、30分間酸化を行い、酸化温度に伴う形態変化をSEMにより観察した。

3. 結果と考察

3.1 ホウ素固溶に伴う $d_{(002)}$ および $L_{c(002)}$ の変化と繊維形態

2500℃のホウ素固溶処理における炭素繊維重量に対する B_2O_3 粉末あるいは B_4C 粉末の重量比と繊維の $d_{(002)}$ および $L_{c(002)}$ の関係をFig.1~4に示す。炭素繊維周囲の B_2O_3 および B_4C 粉末量の増加に伴い、 $d_{(002)}$ は小さく、 $L_{c(002)}$ は大きくなる傾向が認められ、添加する B_2O_3 あるいは B_4C 粉末量に比例してホウ素の固溶量が増加していることが推定された。P15は難黒鉛性であり、2500℃処理においても $d_{(002)}$ が約3.43Å、 $L_{c(002)}$ が数十Åであり、この値は3000℃で熱処理しても余り大きな変化は認められなかった。しかし、2500℃によるホウ素拡散を伴うと、 B_2O_3 の場合、Fig.1およびFig.2に示すように、 $d_{(002)}$ は3.365Å、 $L_{c(002)}$ は約200Å付近までの変化を示した。このホウ素固溶に伴う層面間隔の減少およびc軸方向の結晶子の大きさの増大傾向は、ピッチ系炭素繊維においても

Fig.1 Change of $d_{(002)}$ spacing of carbon fibers boron-doped from B_2O_3 powder at 2500°C with relation to weight ratio of B_2O_3 /fiber.

Fig.3 Change of $d_{(002)}$ spacing of carbon fibers boron-doped from B_4C powder at 2500°C with relation to weight ratio of B_4C /fiber.

Fig.2 Change of apparent crystallite size, $Lc_{(002)}$, of carbon fibers boron-doped from B_2O_3 powder at 2500°C with relation to weight ratio of B_2O_3 /fiber.

Fig.4 Change of apparent crystallite size, $Lc_{(002)}$, of carbon fibers boron-doped from B_4C powder at 2500°C with relation to weight ratio of B_4C /fiber.

認められる。ラジアル構造を有するMP15-Rとオニオン構造を有するMP15-Oの方が黒鉛化が高く、 B_2O_3 量の増加につれて、 $d_{(002)}$ は次第に減少し、 $Lc_{(002)}$ は増大するが、MP15-Rは B_2O_3 量が3倍以上となると一定の値もしくは減少する傾向を示した。このことはホウ素の拡散に伴う黒鉛構造への秩序化が、微細組織によって影響を受けることを示している。

B_4C 粉末を用いてホウ素を固溶させた場合にも、Fig.3

およびFig.4に示すように同様な傾向を示した。しかし、 B_4C /繊維重量比が2から3へと大きくなった場合、 $d_{(002)}$ の減少はみられず、 $Lc_{(002)}$ においては、いずれの炭素繊維の場合も逆に減少する傾向を示した。Miyazakiら⁴⁾はコークスと B_4C の混合粉末体の焼結実験において、コークスの層間間隔が B_4C 量の増加とともに急激に減少、見掛けの結晶子の大きさは増大し、 B_4C 量が約5~10wt%で層間間隔の最小および結晶子の大きさの最大を

示し、その後、 B_4C 量が増すにつれて、再び層面間隔は広がり、結晶子の大きさは小さくなることを報告している。この現象は、ホウ素量が多いと、置換型固溶に加えて層間侵入型固溶が生じて層面間隔が広がり、それによって生じる歪みのため、結晶子の大きさの減少がおきたためと推定されているが、同様な現象が炭素繊維へのホウ素の固溶においても生じたと考えられる。

B_2O_3 粉末あるいは B_4C 粉末を用いたホウ素固溶炭素繊維の形態をSEMにより観察すると、繊維表面に析出物が生成しているのが認められた。そしてこの析出物の生成は B_2O_3 量あるいは B_4C 量が多くなるほど顕著であった。

Fig.5 SEM photographs of mesophase-pitch carbon fiber with onion structure boron-doped from B_2O_3 powder at 2500°C.

- A: weight ratio of B_2O_3 /fiber=1
 B: weight ratio of B_2O_3 /fiber=2
 C: weight ratio of B_2O_3 /fiber=3

典型的な例として、 B_2O_3 粉末を用い、2500°Cにてホウ素を固溶させたMP15-Oの場合をFig.5に示す。析出物は繊維軸に平行なストリーションに沿って生成している場合が多く、析出物の成長が著しい場合には、Fig.6(A)に示すように析出物が繊維表面から内部に食い込むように発生していた。 B_4C 粉末を用いた場合にも、析出物が生じるが一般に B_2O_3 の場合に比較して顕著でなく、析出物粒子も小さく、Fig.6(B)に示すように、繊維内部に食い込んで成長しているような形態は少なかった。

析出物がこの様に繊維表面の欠陥を伴って生成することは、繊維の強度低下につながるものが危惧される。そこで、 B_2O_3 を用いて2500°Cでホウ素を固溶させたMP15-Oについて、 B_2O_3 量と繊維の引張強度の関係を調べた。結果をFig.7に示す。予測どおり、 B_2O_3 量の増加につれて析出物は増加して同時に欠陥も増加したことが推定された。

これらの析出物は、繊維を構成する炭素と繊維表面付近に存在した B_2O_3 あるいは B_4C との反応生成物であり、炭化ホウ素であることが推定される。析出物の電子線回折の結果、析出物の多くは単結晶であり、電子線回折データと粉末X線回折測定の結果、この析出物は面間隔が2.12Å, 2.05Å, 1.24Åの値を有することが判明した。B-

Fig.6 SEM photographs of precipitated particles on the surface of mesophase-pitch carbon fiber with onion structure boron-doped from B_2O_3 powder (A) and from B_4C powder (B).

Fig.7 Change of tensile strength of mesophase-pitch carbon fiber with onion structure boron-doped from B₂O₃ powder with relation to weight ratio of B₂O₃/fiber.

C系化合物には、B₄C始め、B₁₂C、B₁₃C₂など多くの相の存在が知られているが、本研究における析出物は過去に報告されているデータとは一致しなかった。

析出物が不規則に欠陥を伴って生成することは、繊維の強度低下につながるので望ましくない。これは、B₂O₃粉末あるいはB₄C粉末と炭素繊維の間における微視的な不均一混合状態に起因したものと考えられる。

均一な反応が期待できる金属ホウ素蒸着した炭素繊維のSEM写真を、MP15-Oを例にFig.8(A)に示す。蒸着時間によってコーティングの厚みは異なるが厚くコーティングしたこの図の場合は約0.5μmの厚さで、薄くコーティングした場合は約0.1μmの厚さで繊維片側表面に比較的均一に被覆されていることが判った。これを2500℃処理した場合のSEM写真にFig.8(B)に示す。2500℃処理したあとも、やや表面に凸凹が生じるが、B₂O₃やB₄C粉末を用いた時のような析出物やそれに伴う欠陥は認められなかった。ホウ素コーティング層の2500℃処理後の厚みの変化は測定できなかった。蒸着法によりホウ素を固溶させた繊維は、B₂O₃およびB₄C粉末を用いてホウ素を固溶させた繊維に比較して層間隔の減少および見掛けの結晶子の増大は小さかった。

3.2 空気酸化に伴う重量変化と繊維形態

B₂O₃粉末、B₄C粉末および金属ホウ素蒸着により2500℃でホウ素を固溶させたMP15-Oの熱天秤による重量変化を、無処理で同じく2500℃および3000℃処理したMP15-Oのそれと比較してFig.9に示す。無処理繊維では、2500℃から3000℃へと黒鉛化が進行するに伴い、酸

Fig.8 SEM photographs of mesophase-pitch carbon fiber with onion structure boron-coated by vapor deposition from metal boron (A) and that after boron-doping at 2500°C.

Fig.9 Weight change of boron-doped and non-doped carbon fibers with onion structure with temperature in air.

化温度は高温側に移るが、ホウ素を固溶させた繊維はいずれも重量減少曲線がさらに高温側にシフトしており、無処理繊維2500℃品と比較すれば約50℃から150℃耐酸化性が改善されていることが判る。B₂O₃粉末、B₄C粉末および金属ホウ素蒸着の方法による影響をみると、B₄Cを用いたホウ素固溶繊維の重量減少曲線がわずかにB₂O₃

を用いたホウ素固溶繊維のそれより高温側に位置し、金属ホウ素蒸着によるホウ素固溶繊維が一番低温側に位置した。それぞれの固溶の方法において B_2O_3 あるいは B_4C 粉末量、あるいはホウ素蒸着量が多いほど、重量減少曲線の高温側にシフトする傾向が認められた。

Fig.10に各種ホウ素固溶繊維の $d_{(002)}$ と50wt%焼失温度との関係をホウ素無固溶2500℃処理繊維のそれらと合わせて示す。PAN系繊維においては、もともと $d_{(002)}$ は

Fig.10 Relation between 50% burn-off temperature and $d_{(002)}$ spacing of boron-doped and original carbon fibers with different type (HTT 2500℃).

Fig.11 Relation between 50% burn-off temperature and $d_{(002)}$ spacing of boron-doped mesophase-pitch carbon fibers with onion structure doped with different methods.

3.425Åと大きく、ホウ素の固溶とともにその値は3.365Åまで大きな減少を示すが、50wt%焼失温度は全体的に数十度上昇するが、 $d_{(002)}$ の変化に伴う50wt%の消失温度の上昇はゆるやかであった。一方、ピッチ系繊維はもとも $d_{(002)}$ が3.38~3.39Å程度であり、ホウ素の固溶により3.365~3.37Åとなる。金属ホウ素蒸着法による場合は、 $d_{(002)}$ は3.38Å前後と無固溶繊維と余り変わらないにも関わらず、50wt%焼失温度は20~50℃大きくなる傾向が認められた。ホウ素固溶量が多くなると、 $d_{(002)}$ は3.37Å前後に縮小し、50wt%焼失温度は880~900℃と約200℃程高くなった。

オニオン構造をもつピッチ系炭素繊維MP15-Oについて、各方法によりホウ素を固溶させた場合の50wt%焼失温度と $d_{(002)}$ 、及び $Lc_{(002)}$ の関係をFig.11及びFig.12に示す。金属ホウ素蒸着法によるホウ素固溶繊維は、概して $d_{(002)}$ 、及び $Lc_{(002)}$ の変化は顕著ではないが、50wt%焼失温度は無固溶繊維の3000℃処理のそれに相当することが判り、 B_2O_3 粉末あるいは B_4C 粉末を用いた場合は、 $d_{(002)}$ の縮小と $Lc_{(002)}$ の増大の大きな変化とともにさらに酸化温度が大きく改善されることが判明した。

酸化後の繊維のSEM観察によると、 B_2O_3 あるいは B_4C 粉末を用いて得られたホウ素固溶繊維では、析出物粒子が繊維内部に食い込むように発達している場合は、粒子が存在していたと思われる部分にピットの生成が観察された。Fig.13にその形態の例を示す。これから判るように繊維表面部分が粒子によって分断されており、境界部分に溝が形成されている。このため、境界部分では

Fig.12 Relation between 50% burn-off temperature and apparent crystallite size, $Lc_{(002)}$, of boron-doped mesophase-pitch carbon fibers with onion structure doped with different methods.

Fig.13 SEM photographs of the surface, air oxidation at 600°C, of mesophase-pitch carbon fiber with onion structure boron-doped from B_2O_3 powder.

Fig.14 SEM photographs of the surface, after air oxidation at 500°C, of PAN carbon fiber boron-doped from B_2O_3 powder.

炭素層エッジが露出しており、酸化侵蝕が他の部分より優先的に進行して、析出物粒子が剥げ落ちてピットが形成されたものと推定される。一方、析出物粒子が単結晶形態をとらず、繊維表面を覆うように密着して生成している場合は、Fig.14にその例を示すように、析出物周辺の繊維表面にはピットの形成は認められず、析出物の位置から離れた箇所にピットが発生する様子が観察された。これは、析出物から離れた領域ではホウ素の拡散が十分に行き届かず、酸化がより進行しやすかったものと考えられる。

金属ホウ素蒸着法によるホウ素固溶繊維においては、Fig.15にその例を示すように、酸化によりやや表面による凹凸が生じるものの、 B_2O_3 粉末および B_4C 粉末によるホウ素固溶繊維あるいは無固溶繊維の酸化に見られたピットの発生は非常に少なかった。また、酸化の進行が繊維断面の片側に偏している様な状況は観察されなかった。従って、このような繊維片側蒸着による場合でもそ

Fig.15 SEM photographs of the surface, after air oxidation at 600°C (A), and 650°C (B), of mesophase-pitch carbon fibers with onion structure boron-doped with vapor deposition method.

の後の2500°C処理でホウ素が繊維全体に拡散固溶したものと考えられる。ホウ素蒸着法の場合、X線パラメータの変化が、 B_2O_3 や B_4C 粉末法に比較して少なかったのは、ホウ素固溶量が少なかったか、あるいは多すぎて置換固溶に加えて層面固溶が生じたものか、現在のところ明らかに出来なかった。いずれにしても表面欠陥を生ぜず均質にドーピングすることが重要であることが示唆された。また、ホウ素の固溶に加えて、繊維表面に残留したホウ素あるいは炭素との反応により生成した化合物が酸化被膜を形成し、保護膜として作用したことも十分に考慮せねばならない。

4. まとめ

PAN系炭素繊維1種、オニオン構造とラジアル構造を有するピッチ系炭素繊維2種に、 B_2O_3 粉末あるいは B_4C 粉末法、あるいは金属ホウ素蒸着法を用いてホウ素を固溶させ、ホウ素固溶に伴う炭素の $d_{(002)}$ 、及び $Lc_{(002)}$ の変化、ホウ素固溶繊維の耐空気酸化性および酸化前後の繊維形態を調べた。その結果、ホウ素の固溶に伴い $d_{(002)}$ は減少し、 $Lc_{(002)}$ は増大すること、炭素繊維の酸化重量減少温度は数10~150°Cの高温側にシフトすることが判つ

た。しかし、 B_2O_3 あるいは B_4C 粉末を用いた場合は、繊維表面に析出物やこれに伴う欠陥が生じ易く、このため繊維の強度低下および酸化によるピット発生につながり易いことが判明した。一方、金属ホウ素蒸着法による場合は、繊維表面に析出物や欠陥が生じ難く、酸化によってもピットの生成は少なかった。このことから、炭素繊維への均質なホウ素拡散固溶が炭素繊維の耐高温空気酸化改善として望ましいことが示唆された。

謝 辞

本研究の一部は科研費(一般研究(C)No.03650629)および日本板硝子材料工学助成会(平成3年度研究助成)により行われた。厚くお礼申し上げます。また、炭素繊維の供与および高温処理などにご協力頂いた九州工業技術試験所山田泰弘首席研究官にお礼申し上げます。

文 献

- 1) C. E. Lowell, *J. Amer. Cer. Soc.* **50** (1967) 142.
- 2) 萩尾, 松下, 小林, 本田, 炭素 **1977** [No.89] 60.
- 3) 宮崎, 萩尾, 小林, 窯業協会誌 **86** (1978) 618.
- 4) K. Miyazaki, T. Hagio and K. Kobayashi, *J. Mat. Sci.* **16** (1981) 752.
- 5) D. W. Mckee, C. L. Spiro and E. S. Lamby, *Carbon* **22** (1984) 285.
- 6) P. Ehrburger, P. Baranne and J. Lahaye, *Carbon* **24** (1986) 495.
- 7) D. W. Mckee, C. L. Spiro and E. S. Lamby, *Carbon* **22** (1984) 507.
- 8) L. E. Jones and P. A. Thrower, *Carbon* **29** (1991) 251.