炭素化過程における強磁場印加によるPAN系炭素繊維の強化

成炆 圭*, 佐々健介**, 井上邦彦***, 小川博靖****, 堂山昌男*****, 山田恵彦*****, 浅井滋生**

(平成13年6月13日受理, 平成13年11月14日採択)

Strengthening of PAN-Based Carbon Fibers by Imposing a High Magnetic Field in a Carbonization Process

Mun-Gyu Sung*, Kensuke Sassa**, Kunihiro Inoue***, Hiroyasu Ogawa*****, Masao Doyama*****, Shigehiko Yamada***** and Shigeo Asai**

Carbon fibers produced from PAN (polyacrylonitrile) as a precursor are generally subjected to the three heat treatment processes of stabilization and carbonization followed by graphitization. The fibers that had been stabilized in the first process were carbonized in a high magnetic field imposed parallel to fiber axis at the temperature of 1445K and graphitized without magnetic field at 2273K. The tensile strength of these treated fibers was increased in 15~31% in comparison with that of the fibers treated in no magnetic field. The reason why the imposition of the magnetic field could improve the strength of fibers has been studied through the methods such as a microscopic observation of fiber surfaces, a statistical Weibull analysis, an X-ray diffraction and a Raman spectroscopy. By using of the observed and measured results, the mechanism of strengthening of PAN-based carbon fibers by imposing the high magnetic field has been discussed on the basis of an intermolecular cross-linking reaction in terms of a radical pair theory in a magnetic field.

KEYWORDS : PAN-based carbon fibers, Carbonization, High magnetic field, Nonmagnetic material, Electromagnetic processing of materials

1. 緒言

炭素繊維は他の材料と比べて軽量で高い強度と弾性率を有し、かつ耐熱性に優れた高性能な構造材料であり、複合材料の強化材として主に使用されている。特に、航空・宇宙分野で多用される飛翔体および列車、自動車、船舶等の輸送体の高速化を実現する上で必須の材料といわれ、今後、基幹産業を支える最重要材料の1つと位置づけられている。

PAN (Polyacrylonitrile) 系炭素繊維はポリアクリロニトリルを前駆体とするもので、延伸操作を加えながら熱処理を行うことにより、引張強度や弾性率を増加させることができるが、現在その引張強度の到達値は理論値の数%, 引張弾性率は約80%の域にとどまっている。この機械的特性値が理論値と

大きく異なる理由にはグラファイト層面の低次元構造状態の不完全性が挙げられている²⁾。

近年、超電導磁石の普及に伴い強磁場が比較的容易に入手可能となり、炭素のような非磁性物質に対しても磁場の影響が見られることがわかった^{3), 4)}。新しい材料製造プロセスの展開が期待されている。そして、材料プロセッシングにおける強磁場印加の効果に関する研究としては、化学反応の制御、材料の諸機能の向上を図る試みがされている^{5), 6)}。しかし、これらの研究は液相状態での化学反応を取り扱ったもので、固相状態での化学反応に及ぼす磁場の効果を取り扱った研究はほとんどなされていない。森田ら^{7), 8)}は非磁性物質である固相ポリマーの化学反応を磁場で行うと、ラジカル対機構によってポリマーの溶解性や表面の化学反応性が変わることを見て

* 名古屋大学大学院生：〒464-8603 名古屋市千種区不老町

* Graduate Student, Graduate School of Engineering, Nagoya University : Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

** 名古屋大学工学研究科：〒464-8603 名古屋市千種区不老町

** Department of Materials Processing Engineering, Nagoya University : Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

*** 東邦テナックス株式会社：〒113-0033 東京都文京区本郷2丁目38-16

*** Corporate and Planning Division, Toho Tenax Co., Ltd : 38-16, Hongo-nichome, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan

**** 元東邦テナックス株式会社：〒113-0033 東京都文京区本郷2丁目38-16

**** Former working place : Corporate and Planning Division, Toho Tenax Co., Ltd. : 38-16, Hongo-nichome, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan

***** 帝京科学大学理工学部：〒409-0193 山梨県北都留郡上野原町八ツ沢2525

***** Department of Science and Engineering, Teikyo University of Science & Technology : 2525 Yatsusawa, Uenohara-cho, Kitatsuru-gun, Yamanashi 409-0193, Japan

だしている。著者ら⁹⁾はPAN系炭素繊維の製造過程中的の1つである炭素化過程に強磁場を印加することによって、無磁場下では表面欠陥が発生する条件の下でも欠陥の発生を抑制できることを報告した。また、伊藤ら¹⁰⁾はPAN系炭素繊維の製造過程中的の黒鉛化過程に磁場を印加することによって繊維強度が増加することを明らかにした。

本研究では炭素繊維の炭素化過程に強磁場を印加することにより、繊維の強度と弾性率の向上を図った。また、X線回折、ラマン分光、SEM観察によって繊維の結晶構造や組織に関するパラメータを求め、橋かけ反応に関するラジカル対機構に基づいて強磁場印加による炭素繊維の強化機構を検討する。

2. 実験方法

実験装置図をFig.1に示す。反応管内の雰囲気は99.9999%のArにした後、繊維を挿入し、上部開口部にArを流して大気への侵入を防いだ。次に14gの黒鉛板を荷重として供試材であるPANの安定化処理繊維に張力を加えつつ、0, 0.5, 1, 3, 5, 8, 12Tの磁場の下、0.48K/sの昇温速度で約1455Kまで昇温し、そこで600秒間保持した後、炉冷した。次に、得られた炭素化繊維を約2273Kで1200秒間、無磁場下で黒鉛化処理を行った。なお、温度は赤外放射温度計を用いて測定した。

Fig.1 Schematic view of experimental apparatus and sample setting configuration in carbonization process.

Fig.2 Relationship between tensile strength and magnetic flux density.

このようにして得られた繊維は走査型電子顕微鏡 (SEM) によって表面観察、X線回折による結晶子サイズ L_c 、結晶子面間隔 d_{002} および配向度の測定、ラマン分光による分子構造の測定および引張試験機による引張強度の測定に供した。

3. 実験結果

印加磁場強度と得られた繊維の引張強度との関係をFig.2に示す。磁場強度の増加とともに平均引張強度は1Tまでは顕著な増加を示し、1Tを超えると増加の程度は鈍化している。磁場印加による繊維強度の増加率は15.8~31.8% (378~761MPa) で、炭素化過程においても黒鉛化過程と同様¹⁰⁾、磁場印加によって引張強度が向上した。

Fig.3にSEMで観察した繊維の表面写真を示す。磁場あり、磁場なしに関係なく欠陥のない清浄な表面が得られており、前報⁹⁾とは異なる結果となった。Fig.4は得られた引張強度の2母数Weibull分布を示す。印加磁場の変化にもかかわらずWeibull分布は直線を示すことから、破壊モードおよび破壊原因も磁場印加の有無によって変らなかったと推察した。前報⁹⁾と異なる結果となった理由は本実験で採用した保持時間が前報⁹⁾の実験のそれと比較して短かったためと判断した。通常、炭素繊維には内部欠陥と表面欠陥があり¹¹⁾、特に表面欠陥が

Fig.3 SEM micrographs for the surface of a carbon fiber.

Fig.4 Two-parameter Weibull plots on tensile strength.

Fig.5 Relationship between preferred orientation and magnetic flux density.

Fig.6 Relationship between diameter and magnetic flux density.

あると繊維強度は大きく低下するが、Fig.3とFig.4の結果から、破壊原因は内部欠陥のみであると推測できる。Fig.5に印加磁場と結晶配向度との関係を示す。一般に繊維の強度は炭素の共有結合に起因し、結晶の配向度が高くなるとともに共有結合の割合が増加して繊維の強度が増加する。しかし、本実験での結晶配向度は磁場の印加により1~1.5%程減少しているにもかかわらず繊維強度が増加したことから、繊維強度の増加は結晶の配向度のみによるのではなく他の要因も関係すると考えられる。通常、直径が減少すると、寸法効果により引張強度が増加すると言われている¹²⁾が、本実験では、繊維直径と印加磁場との関係はFig.6に示すように若干のばらつきがあるもののほぼ一定の値を示している。つまり、本実験での引張強度の増加は繊維径とは直接関係しないことがわかる。以上の結果から、磁場印加による引張強度の増加の理由は表面欠陥、結晶配向、繊維直径には依らないと判断した。

次に、Fig.7には印加磁場の強度をパラメータとして、炭素繊維表面のラマンスペクトルの測定例を示す。1355 cm^{-1} と1580 cm^{-1} のラマンピークの強度比 $R (=I_{1355}/I_{1580}, I_D/I_G)$ 値と印加磁場強度の関係をFig.8に示す。R値は印加磁場の増加とと

Fig.7 Raman spectra of carbon fibers at various applying magnetic field.

Fig.8 $R (=I_D/I_G)$ intensity ratio of Raman spectra as a function of magnetic flux density.

もに減少する傾向を示している。一方、R値は結晶子サイズ L_a と密接な関係があり¹³⁾⁻¹⁵⁾、実験式である(1)式を用いてR値から L_a を求めることができる¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。

$$L_a = 43.5/R \text{ [Å]} \quad (1)$$

R値から得られた L_a と印加磁場との関係をFig.9 (a)に示す。結晶子サイズ L_a はわずか0.5Tの印加磁場によって大きく増加し、その増加量は12Tを印加したものとはほとんど変わらなく、その増加量は0.15~0.3nmである。結晶子サイズ L_c と面間隔 d_{002} に対する印加磁場との関係をFig.9の(b)と(c)にそれぞれ示す。結晶子サイズ L_c は1Tの磁場印加で急激に減少し、1T

Fig.9 Effect of imposition of magnetic field on microcrystalline structure parameters of carbon fibers.

Table 1 Experiment Results.

Magnetic field (T)	Raman spectroscopy		X-ray diffraction			Tensile property
	R (= I_D/I_G)	L_a (nm)	d_{002} (nm)	L_c (nm)	Preferred orientation (%)	
0	1.548	2.811	0.345	2.346	91.24	2394
0.5	1.440	3.021	0.346	2.268	90.28	2772
1	1.478	2.944	0.347	2.138	90.22	2966
3	1.404	3.098	0.346	2.130	90.28	3022
5	1.446	3.008	0.346	2.203	89.87	2976
8	1.415	3.075	0.345	2.139	89.89	3155
12	1.453	2.993	0.346	2.166	90.53	3092

を超えるとはほぼ一定な値を示し、面間隔は8Tでのデータを除けば、磁場ありが磁場なしより高い値を示している。得られた実験結果をTable 1にまとめて示した。Fig.9に示した磁場印加による結晶構造パラメータの変化を黒鉛化の観点から見

Fig.10 Schematic view on intermolecular cross-linking mechanism in carbonization process of stabilized fibers.

Fig.11 Intermolecular cross-linking mechanism in carbonization process of stabilized fibers without magnetic field.

ると、面間隔 d_{002} の増加や結晶子サイズ L_c の減少は黒鉛化度の低下を示し、結晶子サイズ L_a の増加は黒鉛化度の増大を示すものと言える。

4. 考察

炭素化過程には2つの化学反応の段階がある¹⁹⁾。第1段階は600℃までの低温域で生じるもので、大部分の化学反応や揮発物の蒸発がここで起こる。例えば、梯子型ポリマー鎖の脱水による橋かけ反応はこの段階で活発化するため、昇温速度を5℃/min以下として繊維をゆっくり熱処理することが望まれている。第2段階は600℃と1500℃の間で、発熱や蒸発等による構造損の可能性は減少するため、1段階より早い速度で熱処理ができる。この段階では N_2 とHCNはポリマー鎖の橋かけ反応によって、 H_2 は脱水素反応によって蒸発する。

Fig.10に炭素化過程における脱水反応の理想的な橋かけ反応機構を概念図として示す。Fig.10 (a)は酸化処理された繊維の代表的な構造を示している。熱処理によってFig.10 (b)のようにFig.10 (a)のROHとR'Hからホモリシス (homolysis) して生成したラジカルR•とR'•が散逸してフリーラジカルになり、これらの衝突によってポリマー鎖間の橋かけ反応が進行する (Fig.10 (c))。このフリーな散逸ラジカルの衝突の際生成する1重項ラジカル対と3重項ラジカル対の割合は1:3である^{6), 20)}。無磁場下ではFig.11に示すように3重項ラジカル対が

- 6) U. E. Steiner and T. Ulrich, *Chem. Rev.* **89** (1989) 51-147.
- 7) H. Morita, N. Uchino, Y. Nakamura and T. Yamaoka, *J. Appl. Polymer Sci.* **38** (1989) 1997-2007.
- 8) H. Morita and N. Uchino, *J. Appl. Polymer Sci.* **41** (1990) 2147-2153.
- 9) M. G. Sung, K. Sassa, T. Tagawa, T. Miyata, H. Ogawa, M. Doyama, S. Yamada and S. Asai, Application of a high magnetic field in carbonization process to increase the strength of carbon fibers, submitted to Carbon.
- 10) M. Ito, K. Sassa, H. Ogawa, M. Doyama, S. Yamada and S. Asai, *TANSO* **2000** [No.191] 37-41 [in Japanese].
- 11) J. W. Johnson and D. J. Thorne, *Carbon* **7** (1969) 659-661.
- 12) T. Tagawa and T. Miyata, *Mater. Sci. Eng.* **A238** (1997) 336-342.
- 13) F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1126-1130.
- 14) R. J. Nemanich and S. A. Solin, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 392-401.
- 15) T. C. Chieu, M. S. Dresselhaus and M. Endo, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 5867-5877.
- 16) T. Gruber, T. W. Zerda and M. Gerspacher, *Carbon* **32** (1994) 1377-1382.
- 17) D. S. Knight and W. B. White, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 385-393.
- 18) M. Endo, K. Hakamada, C. Kim, N. Miyazawa and T. Kasai, *TANSO* **1998** [No.183] 156-161 [in Japanese].
- 19) J. B. Donnet, T. K. Wang, S. Rebouillat and J. C. M. Peng, *Carbon Fibers* (1998) p.26, Marcel Dekker, New York.
- 20) N. J. Turro and B. Kraeutler, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 369-377.
- 21) M. Imoto and K. Nomoto, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **2** (1981) 703-705.

【書評】

解説・カーボンファミリー —それぞれの多様性とその評価—

稲垣道夫 編著 (アグネ承風社 刊)

A5版 204頁 本体 4,000円

昨年度 (平成12年) の「カーボン用語辞典」の出版に引き続いて、このたび、アグネ承風社より「解説・カーボンファミリー」稲垣道夫編著が発刊された。

位置づけを一言でいうならば、この本は、炭素材料に関する基礎的な用語と基本的な評価方法の解説書とも言える内容である。炭素材料に特有の基本的用語について、その言葉の由来から定義について解説し、また、新しい構造モデルも提案されている。評価方法としては、X線回折、磁気抵抗効果および細孔構造が取り上げられ、それらの長所および問題点が指摘されている。炭素の研究者にとっては、「カーボン用語辞典」と同様に手元に常備しておきたい本である。

本書の構成は八章からなっている。第一章では、カーボンファミリーの視点から炭素材料それぞれの多様性と将来性を、第二章では、ハードカーボン・ソフトカーボンについて、それらの構造と難黒鉛化や易黒鉛化

の機構について、第三章では、炭素材料のX線回折について解析方法と注意点について、第四章ではグラファイトとグラフェンの用語の相違と使い方について、第五章では、繊維状炭素材料についてカーボンナノチューブから炭素繊維までの解説、第六章では、炭素材料の磁気抵抗効果による黒鉛構造の発達とその選択的配向評価について、第七章では、炭素材料にホウ素・窒素等の異種元素を導入することによる機能発現、第八章では、炭素材料の細孔構造をミクロ孔からマクロ孔までの評価についての構成である。

筆者の長年にわたる炭素材料に関する見解が打ち出されている。特に種々の炭素材料とそれらの構造をカーボンファミリーという視点でとらえており、共著者はいずれもわが国の第一線で活躍されている方々である。定価も4000円と購入しやすい。

(小林和夫)