

図・本館

強磁場印加による炭素繊維の
高強度化に関する研究

成 炆圭

名古屋大学図書



11378156

目次

第 1 章 緒論	・ ・ ・ 1
1. 1 緒言	・ ・ ・ 1
1. 2 PAN 系炭素繊維開発の背景および歴史	・ ・ ・ 3
1. 3 PAN 系炭素繊維の製造工程	・ ・ ・ 4
1. 3. 1 紡糸	・ ・ ・ 4
1. 3. 2 安定化工程	・ ・ ・ 4
1. 3. 3 炭素化工程	・ ・ ・ 5
1. 3. 4 黒鉛化工程	・ ・ ・ 6
1. 3. 5 表面処理	・ ・ ・ 6
1. 4 炭素繊維の理論強度	・ ・ ・ 6
1. 5 本研究の目的	・ ・ ・ 7
1. 6 各章の概要	・ ・ ・ 8
文献	・ ・ ・ 9
第 2 章 強磁場印加による繊維表面欠陥の抑制	・ ・ ・ 13
2. 1 緒言	・ ・ ・ 13
2. 2 実験方法	・ ・ ・ 13
2. 3 実験結果と考察	・ ・ ・ 14
2. 3. 1 引張強度の統計分布	・ ・ ・ 14
2. 3. 2 Monte-Carlo シミュレーション	・ ・ ・ 15
2. 3. 3 表面観察	・ ・ ・ 17
2. 3. 4 破壊原因の予測	・ ・ ・ 18

2.4 結論	・・・18
文献	・・・19
第3章 強磁場印加による繊維内部欠陥の抑制	・・・35
3.1 緒言	・・・35
3.2 実験方法	・・・35
3.3 実験結果と考察	・・・36
3.4 ラジカル対機構に基づいた考察	・・・38
3.5 結論	・・・40
文献	・・・40
第4章 炭素化前期工程に及ぼす強磁場印加の効果	・・・57
4.1 緒言	・・・57
4.2 実験方法	・・・57
4.3 実験結果と考察	・・・58
4.4 結論	・・・60
文献	・・・60
第5章 総括	・・・69
謝辞	・・・71
本研究に関する研究業績	・・・73

第1章 緒論

1.1 緒言

近年、産業の発展に伴い材料特性に対する要求が厳しくなり、高度な材料の特性、すなわち製品の軽量化、高強度化、高弾性化が求められている。その中において、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構造材料であり、樹脂や金属等のマトリックスと合体されて複合材料の強化材として主に使用されている¹⁾。航空・宇宙分野で多用される飛行体および列車、自動車、船舶等の輸送体の高速化を実現するのみならず、省エネルギーにも繋がる材料といわれ、今後の基幹産業を支える最重要材料の一つに位置づけられている。

炭素繊維はレーヨン、ポリアクリルニトリル(Polyacrylonitrile、PAN)、ピッチ等の有機繊維を原料とするもので、延伸操作を加えながら熱処理を行う²⁾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%の域に留まっている。このように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おり³⁾、その改善が求められている。

一方、金属分野においては古く1920、30年代から電気エネルギーを用いて金属の溶解・精錬・凝固を取り扱う試みとして高周波磁場によるレビテーションメルティング(Levitation Melting)、コールドクルーシブル(Cold Crucible)、電磁攪拌(Electro-magnetic stirring)が提案されてきた。そこでは、熔融金属に通電すると磁場が発生し、この磁場と印加電流によってローレンツ力が誘起され、熔融金属は流動する。このように電磁場と流体運動の速度場との連成問題を取

り扱うのが電磁流体力学 (Magnetohydrodynamics) であり、1942 年に Alfvén によって体系化されたものである。プラズマや宇宙物理の分野で発達した電磁流体力学の知見を材料プロセッシングの分野に導入して材料の特性やプロセスの最適化を目指す“材料電磁プロセッシング (Electromagnetic Processing of Materials, EPM)”が今日、日本とフランスを中心として盛んに行われている。これは、電場と磁場の相互作用によって生れる“ローレンツ力”、鉄が磁石に引き付けられる力として馴染み深い“磁化力”、磁場中での電子スピンの特定方向へ配向する現象である“ゼーマン分裂”等の基本的な物理原理を活用する新しい工学分野である。従来の材料製造プロセスではマクロな方法は材料のマクロの構造を、ミクロな方法は材料のミクロの構造を制御するものであったが、近年の超電導磁石の発達に伴い、比較的簡便に得られるようになった強磁場の空間はマクロな方法であるにもかかわらず材料のミクロの構造を制御できるという特異な機能を有している。例えば、非磁性物質に対しても見ることができる磁化力やゼーマン分裂現象を通して磁気異方性や化学反応の制御により材料の新機能の発現が図られようとしている。

非磁性物質である PAN 系炭素繊維が安定化、炭素化、黒鉛化の熱処理工程を経て作製される際、さまざまな化学反応が生ずるが、強磁場が磁化力やゼーマン分裂現象を介してこれらの化学反応に影響を及ぼす可能性がある。すなわち、材料電磁プロセッシングを利用して炭素繊維の機械的性質の向上に結び付け得る可能性が生れて来た。

本章では、PAN 系炭素繊維の開発背景および歴史に触れるとともに、PAN 系炭素繊維の製造工程と理論強度に関して概説し、最後に本研究の目的および各章の概要について述べる。

1.2 PAN 系炭素繊維開発の背景および歴史

今日、炭素繊維の前駆体として主に使われる PAN 繊維は、煤になる温度まで溶けることなく形状が維持できる材料として、1940 年代に DuPont により開発された⁴⁾。その後、第二次世界大戦が終わる頃、この PAN 繊維を調べていた UCC (Union Carbide Corporation) の Winter⁵⁾は PAN 繊維が炭素繊維の前駆体として使用できる可能性を見出した。しかし、当時この事実は非公開とされ、PAN 繊維が空気や不活性雰囲気中で熱処理しても融化されないことが公になったのは 1950 年⁶⁾で、当時この繊維は“black Orlon”と呼ばれた。その後、米国では DuPont, John-Manville, Carborundum を含むいくつかの会社が PAN 繊維の不融化プロセスに関する特許を出願した⁷⁾。PAN 繊維の炭素化、黒鉛化に関する研究は 1961 年、日本の大阪工業技術試験所の進藤⁸⁾によってなされた。進藤は炭素化工程の前工程である安定化工程での酸化処理の重要性に着目し、PAN からの炭素収率を改善するとともに、レーヨン前駆体炭素繊維より約 3 倍の引張強度と弾性率を有する炭素繊維を得ることに成功した。

しかし、このような初期に開発された炭素繊維は今日の炭素繊維が有するような高強度、高弾性率を示していなかった。その理由は、当時、大部分の PAN 繊維が結合の不完全なコモノマーと不純物を含み、規則的な構造を持たなかったためである。イギリスの王立航空研究所 (RAE) の Watt ら^{2, 9)}は改良された PAN 繊維を用いて研究を進め、初期酸化工程に張力を加えることで、高温での処理工程において炭素分子が配向することを発見した。これが Type I と呼ばれる高弾性率繊維である。その後、1273-1773K の最終熱処理工程において温度の最適化を図って製造される Type II と呼ばれる高強度繊維が開発された。この繊維の強度は初期の 1.4GPa から 1990 年代には 7GPa に到達した¹⁰⁾。

1.3 PAN 系炭素繊維の製造工程

PAN 系炭素繊維はポリアクリロニトリルを前駆体とし、延伸操作を加えながら熱処理を施して作製される。その製造は繊維の紡糸から始まり、安定化、炭素化、黒鉛化の順の熱処理工程と表面処理工程よりなる。

1.3.1 紡糸

この工程では前駆体繊維の直径調節や延伸が重要である。紡糸繊維の直径は紡糸ノズルの孔径、紡糸速度、巻取り速度に依存し、より良い配向性と機械的性質を得るために、ゲル状態にて繊維に延伸を加える^{11,12)}。

一般にアクリル繊維の紡糸方法は湿式紡糸 (wet spinning)、ドライジェット湿式紡糸 (Dry-jet wet spinning)、乾式紡糸 (Dry spinning)、熔融紡糸 (Melt spinning) に分類される。その中で特殊アクリル繊維 (Special acrylic fibers, SAF) の紡糸に関して最も広く使用されてきたのは湿式紡糸である。今日では、ドライジェット湿式紡糸技術によって製造される繊維が湿式紡糸による繊維より高い機械的性質を持つことから、ドライジェット湿式紡糸法が主流となりつつある。

1.3.2 安定化工程

アクリル前駆体の化学構造を変化させて熱的安定性を与える安定化工程では酸化雰囲気下で張力を掛けながら低温熱処理が施される^{13,14)}。そこでは主に環化、脱水素、酸化の各反応が起こるが、脱水素反応は環化反応より先んじ、環化反応が終わった後も継続する¹⁵⁾。この反応に伴って前駆体繊維の色は黄色、ブラウン、黒色へと変化し、前駆体繊維は梯子型構造となる。通常、453K 近傍で始まる環化反応はニトリルグループの三重結合 ($C\equiv N$) が二重結合 ($C=N$)

に変化して隣接ニトリルグループの炭素と結合し、イミン構造を作る¹⁶⁻¹⁸⁾。この反応は鎖の全体にわたって連続して起こるわけではないため、分子鎖中に環化されない部分がランダムに残り、鎖切断のサイトとなる。また、より高温での熱処理の際、環化されなかった部分はガスとして放出されて重量損や構造損を引起す¹⁹⁾。放出された多様な揮発物から、例えば HCN は環化反応を受けてない部分から鎖切断の際に放出され、NH₃ は末端イミン構造から作られる^{20, 21)}と考えられている。この環化反応はホモポリマーではラジカル機構によって始まり、コポリマーではイオン機構によって始まるものの、安定化後の構造にはあまり違いはない²²⁾。

1.3.3 炭素化工程

1773K 付近の温度の不活性雰囲気下で低張力を掛けて熱処理を施す炭素化工程を経て安定化繊維は炭素繊維となる¹³⁾。この工程では炭素以外の元素は除去され、繊維はグラファイト様構造となる²³⁾。

炭素化工程には化学反応において2つの工程がある。873K までの低温域すなわち炭素化前期工程では、大部分の化学反応や揮発物の放出が起こり、多量のガス発生によって細孔が形成されるため、表面欠陥が生ずる可能性がある²⁴⁾。この工程では梯子型ポリマー鎖の脱水による橋かけ反応が活発に起こるため、昇温速度を 5K/min 以下としてゆっくり熱処理する必要がある。また、673-773K では酸化繊維中に存在するヒドロキシルグループ (-OH) によって環化列の再編と合体を起こす橋かけ縮合反応が始まり、これによってポリマーの構造が固定化される。つまり、脱水素反応を起こし、側面方向で3つの炭素6員環を構成し、グラファイト様構造となる²⁵⁾。前期工程でほとんどの反応が終わり、その後は発熱や蒸発等に起因する構造損の発生の可能性が減少するため、後期工程

では前期工程より早い速度で熱処理される。この工程での N₂ と HCN の揮発はポリマー鎖の橋かけ反応に起因しており、H₂ は脱水素反応による。

1.3.4 黒鉛化工程

炭素化工程から得られる繊維は小結晶子構造を持ち、1773K 以上の温度で熱処理することによって結晶子の大きさが増して黒鉛構造に近づく。通常、この工程では不活性雰囲気の下で繊維に張力を掛けて加熱する²⁶⁾。黒鉛構造により近づけるために、熱処理中に通電することで結晶の完全性を改善する²⁷⁾方法と、酸化クロム、二酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化モリブデン等の金属酸化物を触媒として用い、結晶子サイズを成長させる方法がある²⁸⁾。

1.3.5 表面処理

複合材料の性能はマトリックスと繊維間の接着具合に強く依存するが、炭素化、黒鉛化のような高温熱処理によって造られる炭素繊維とマトリックスとの接着力は良くないため、通常、表面処理が施される。表面処理は酸化処理と非酸化処理に分類できる。酸化処理には気相酸化法と液相酸化法が、非酸化処理には熱分解炭素コーティング法がある。

1.4 炭素繊維の理論強度

黒鉛の理論強度を求める方法の一つに Orowan-Polanyi の (1.1) 式を用いるものがある。

$$\sigma_{\max} = (E \gamma / a)^{1/2} \quad (1.1)$$

ここで、 E は理論引張弾性率、 γ は表面エネルギー、 a は格子面間隔であり、黒

鉛の物性値を代入して理論強度を求めると、110GPaの値となる。一方、他の文献では、理論強度はここで見積った値よりさらに高い179GPa²⁹⁾や182GPa³⁰⁾といったものもあり、黒鉛は材料の中では最も高い水準にある。しかし、他材料と同様に、黒鉛構造を持つ炭素繊維の引張強度は細孔、クラック、不純物および表面傷等の巨視的な欠陥と化学構造、微結晶の完全性および配向欠陥等の微視的な欠陥に強く依存し³¹⁾、その値は著しく低下する。巨視的な欠陥は厳格な原料管理や製造管理によって大きく改善されてきたが、現在、製造されている繊維の引張強度は微視的な欠陥によって理論値の約7%にしか達しておらず、ここに炭素繊維製造プロセスの見直しが強く求められる所以がある。

1.5 本研究の目的

炭素繊維の強度は製造工程での様々なパラメーターの影響を受けるが、その中でも化学反応の影響は大である。特に安定化工程と炭素化前期工程では激しい化学反応が起こるため、内部や表面での欠陥が生じやすく、雰囲気や加熱速度および温度等の制御が大切である。つまり、欠陥発生による炭素繊維の強度の低下を防ぐためには化学反応の制御が不可欠である。

1976年で、谷本ら等4つのグループは独立に化学反応に磁場が影響を及ぼすことを見い出した³²⁻³⁵⁾。すなわち、短寿命反応中間体としてラジカル対が生じる際、磁場を印加すると“化学反応速度”と“反応生成物の収量”が変化することを示した。このメカニズムは古くから知られた磁化力やローレンツ力とは原理を異にしており、化学反応のエネルギーに影響するのではなく、ゼーマン分裂と同様に対を成した電子の相互作用から生じるもので、化学反応の経路が磁場印加によって変ることを意味している。これまで、磁場中のラジカル対機

構は理論と実験の両面で明らかにされてきたものの、工業的な応用には至っていない。

一方、工業的に広く用いられており、熱処理の際に多くのラジカルを生成する PAN 系炭素繊維の製造工程において、1.4 節で示した炭素繊維の理論強度に近づくために微小な欠陥の制御が必要である。これは、微小欠陥を改善と思われる繊維の結晶化に至るまでの化学反応を制御することが大切であるが、未だその試みは報告されていない。

本研究では、炭素繊維製造工程での熱処理工程で生ずる化学反応に強磁場を印加し、より高強度の炭素繊維製造プロセスの構築を目指すとともに、その強化機構を明らかにすることを目的とする。

1.6 各章の概要

以下に本論文の各章の概要を示す。

第 1 章では、PAN 系炭素繊維の開発の背景および歴史に触れるとともに、PAN 系炭素繊維の製造工程と理論強度について概説する。次に PAN 系炭素繊維の熱処理工程における化学反応の制御に関する理論および原理を説明した上で、本研究の目的について述べる。

第 2 章では、炭素化工程での強磁場印加が炭素繊維の引張強度に及ぼす影響について述べる。引張試験から得られた炭素繊維の強度をワイブル統計解析に基づいて整理し、破壊機構について検討を行うとともに、繊維表面観察から磁場印加による繊維強度の増加の理由を探る。

第 3 章では、第 2 章で示した強度の増加以外の磁場印加の効果を明らかにするために、繊維のラマン分光分析、X 線回折に基づいた検討結果を示す。また、

磁場印加がどのような機構によって炭素化工程での化学反応に影響し、繊維内部構造を変化させるかを明らかにするとともに、引張強度と内部構造のパラメーターの関係を求める。

第4章では、炭素化工程の2つの熱処理工程での磁場印加の効果を明らかにする。第3章で得られた化学反応への磁場印加の影響に着目し、炭素化の前期と後期の工程での磁場の印加が引張強度にどのような影響を及ぼすかを明らかにし、最適な磁場印加時期と温度範囲を探る。

最後に、第5章では、第1章から第4章までの各章のまとめと本論文で示す研究によって得られた知見の工業的意味について述べる。

文献

- 1) S. Rebouillat, J. C. M. Peng, J. B. Donnet and S. K. Ryu: Carbon Fibers, 3rd ed., edited by J. B. Donnet, T. K. Wang, S. Rebouillat and J. C. M. Peng, Marcel Dekker, New York, (1998), 499-524.
- 2) W. Watt and W. Johnson: Appl. Polym. Symp., **9** (1969), 215.
- 3) D. J. Johnson: J. Phys. D: Appl. Phys., **20** (1987), 286.
- 4) R. Bacon and T. N. Hoses: High Performance Polymers, Their origin and Development, edited by R. B. Sanymour and G. S. Kirshambaum, Elsemer, New York, (1986), 342.
- 5) L. L. Winter: Union Carbide Corp. National Carbon Research Laboratories, Biweekly reports, (1944-45).
- 6) R. C. Hautz: Textile Res. J., **20** (1950), 786.
- 7) J. Delomonte: Technology of Carbon and Graphite Composites, Van Nostrand Reinhold, New York, (1981), 11.

- 8) A. Shindo: *J. Ceram. Assoc. Japan*, **69** (1961), C195.
- 9) W. Watt, L. N. Phillips and W. Johnson: *The Engineer*, **221** (1966), 815.
- 10) O. P. Bahl, Z. Shen, J. G. Lavin and R. A. Ross: *Carbon Fibers*, 3rd ed., edited by J. B. Donnet, T. K. Wang, S. Rebouillat and J. C. M. Peng, Marcel Dekker, New York, (1998), 3
- 11) Asahi Chemical Industry Co., Ltd.: *Japan Kokai Tokyo Koho*, 61, 138, 711 (1986).
- 12) Asahi Chemical Industry Co., Ltd.: *Japan Kokai Tokyo Koho*, 61, 138, 713 (1986).
- 13) J. B. Donnet and R. C. Bansal: *Carbon Fibers*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, (1990).
- 14) Toray Industries Inc.: *European Patent*, 2, 23, 199 (1987).
- 15) E. Fitzer and D. J. Müller: *Carbon*, **13** (1975), 63.
- 16) H. M. Coleman and R. R. Petearich: *J. Poly. Sci., Polymer Phys. Ed.*, **16** (1978), 821.
- 17) M. M. Coleman and G. T. Sivy: *Carbon*, **19** (1981), 123.
- 18) G. T. Sivy and M. M. Coleman: *Carbon*, **19** (1981), 127.
- 19) N. Grassie and R. McGuchan: *Eur. Polym. J.*, **6** (1970), 1277.
- 20) W. N. Turner and F. C. Hohnson: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13** (1969), 2073.
- 21) N. Grassie and R. McGuchan: *Eur. Polym. J.*, **7** (1971), 1357.
- 22) N. Grassie and R. McGuchan: *Eur. Polym. J.*, **7** (1971), 1503.
- 23) J. Brombley: *Carbon Fiber-Their Composites and Applications*, *Pro. Intern. Carbon Fiber Conf.*, London, (1971), 3.
- 24) E. Fitzer, W. Frohs and M. Heins: *Carbon*, **24** (1986), 387.
- 25) J. Mittal, O. P. Bahl and R. B. Mathur: *Carbon*, **32** (1994), 1133.
- 26) J. B. Donnet and O. P. Bahl: *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, **2**

- (1987), 517.
- 27) Union Carbide Corp., U.S.A.: U.S. Patent. 3, 454, 362 (1969).
- 28) I. Mochizuki, R. Ohtsuba, K. Takeshita and H. Marsh: Carbon, **18** (1980), 117.
- 29) N. H. Macmillan: J. Mater. Sci., **7** (1972), 239.
- 30) 大谷杉郎、奥田謙介、松田滋: 炭素繊維、近代編集社、(1986), 175.
- 31) J. W. Johnson: Appl. Polym. Symp., **9** (1969), 229.
- 32) Y. Tanimoto, H. Hayashi, S. Nagakura, H. Sakuragi and K. Tokumaru: Chem. Phys. Lett., **41** (1976), 267.
- 33) N. Hata: Chem. Lett., (1976), 547.
- 34) K. Shulten, H. Staerk, A. Weller, H. J. Werner and B. Nickel: Z. Physik. Chem. NF, **101** (1976), 371.
- 35) M. E. Michel-Beyerle, R. Haberkorn, W. Bube, E. Steffens, H. Schroder, H. J. Neusser, E. W. Schlag and H. Seidlitz: Chem. Phys., **17** (1976), 139.

第2章 強磁場印加による繊維表面欠陥の抑制

2.1 緒言

炭素繊維は金属やセラミックスのような他材料と比べて、高強度、高剛性、軽量といった優れた特性を持っている¹⁾。炭素繊維に対する近年の応用例としては高剛性かつ高強度の複合材料を作るために、その強化材としての使用が挙げられる。しかし、優れた強度を持つ炭素繊維もグラファイト結晶が有する理論強度との間には大きな隔りがある。この原因としてグラファイト結晶の乱れに起因する炭素繊維の強度低下が挙げられる。Hughes²⁾は介在物やボイド近傍でランダムな方向に再結晶した局部的に配向性の悪い領域が繊維強度を律すると説明している。また、Reynoldsら³⁾は、炭素繊維の強度はグラファイト結晶の配向欠陥部の破壊により決定されると説明している。すなわち、炭素繊維の機械的性質に悪影響を及ぼす欠陥の生成を抑制することが繊維強度の増加に直結すると考えらる⁴⁻⁶⁾。

本章では、炭素繊維の炭素化工程において繊維の強度と弾性率に及ぼす強磁場印加の効果を調べ、破壊メカニズムに関してワイブル統計解析とSEMによる繊維表面観察の結果について述べる。

2.2 実験方法

超電導磁石のボア内部に Fig.2-1 に示すように水冷管、保護管とアルミナ反応管を設置した。アルミナ反応管内の雰囲気をも 99.9999%の Ar ガスで置換した後、繊維を磁場中心 ($Z=0$) の位置に挿入し、Ar ガスをアルミナ反応管上部に流し

て大気雰囲気より遮断した。次に 14g の黒鉛板を荷重として供試材である安定化処理された繊維に張力を加えつつ、保護管とアルミナ反応管の間に設置した SiC 発熱体を用いて 1455K で熱処理して、炭素化繊維を得た。温度分布と磁場分布および試料位置の関係を Fig.2-2 に、実験条件を Table 2-1 に示す。

次に、黒鉛化工程では、Fig.2-3 に示した様に黒鉛発熱体に直接通電することにより黒鉛管を発熱させ、炭素化工程を終了した炭素化繊維を約 2273K で 20 分間回分処理した。その際、繊維は熱処理により長さ方向に収縮するため両端を銅管に固定することによって各試料には一定の張力が加わるようにした。なお、温度測定には赤外放射温度計を用いた。

引張試験は Fig.2-4 に示した様に、一本の炭素繊維を紙製のタブに接着し、容量 1N の引張試験機に装着し、電気抵抗カッターで紙タブを焼き切って試験に供した。変位はマイクロメーターヘッドにより約 0.29mm/min の変位速度で与え、破壊に至る荷重変位関係を記録した。試験片のゲージ長さは 6mm で、各条件で 40 本の試験を行った。試験結果はワイブル統計解析を行い、最小二乗法によりワイブル係数を算定した。

また、引張試験片の一部にグリセリンに浸した薄紙を貼って繊維破壊時の試験片の飛散を防ぎ、採集した試片をアセトンで洗浄後、破断面観察用の試料として、走査型電子顕微鏡(SEM)により破断面を観察した。

2.3 実験結果と考察

2.3.1 引張強度の統計分布

Fig.2-5 は平均引張強度を示す。D2、D4 の磁場を印加した場合が D1、D3 の磁場印加しない場合よりも、14%ほど高い平均引張強度を示し、炭素化工程におい

でも黒鉛化工程と同様⁷⁾、磁場印加によって引張強度が向上した。

Fig.2-6 には得られた引張試験結果のワイブル分布を示す。強磁場の下で短時間熱処理を施した D2 と長時間熱処理した D3、D4 はほぼ単一ワイブル分布に従う傾向を示している。しかし、磁場なしで短時間熱処理した D1 の場合は一本の直線では整理できず、混合モードあるいは多重モード（競合リスクモデル）の傾向が見られる。D1 の高強度域の分布は D2 とほぼ一致しているものの、低強度部分は D2 と比べてはるかに低強度側であり、D1 の強度分布の大きな特徴であるこの低強度域の分布は D2 には存在していない。この結果より D1 の特に低強度側での試料の破壊は高強度側あるいは D2 試料とは異なる欠陥により生じた可能性が示唆される。

2.3.2 Monte-Carlo シミュレーション

Fig.2-7 に D1 および D2 の引張強度の分布を棒グラフで示す。D2 ではバラツキは大きいもののおおむね 1 つの分布となっている。それに対して D1 は約 3000MPa の強度差がある 2 つの分布が重畳した分布形状となっていることがわかる。すなわち、D1 では異なる 2 種類の欠陥が全体の強度分布を決定しており、低強度側の欠陥と高強度側の欠陥が混在していると考えられる。長さ 6mm の単繊維に高強度側の欠陥のみが存在する場合は、高強度となるが、低強度側と高強度側の 2 つの欠陥が同時に存在した場合は、高強度側の欠陥は無視でき、全体の引張強度に大きな影響を与えるのは低強度側の欠陥のみとみなすことができる。そこで、ここでは多重モードではなく混合モードを採用し、D1 繊維は分布の異なる 2 つの破壊原因を含んであり、各試験片にはその両者が入り混じっていると仮定した場合に、D1、D2 の実験結果の相違が説明できるかどうかに関して破壊確率論に基づき検討する。各試験片は 2 種類の異なる破壊原因を含み、

サンプル試験片には複数の破壊原因のものが入り混じっていると仮定した場合に、2種類の破壊原因が存在すると考えると、累積破壊関数（cdf）は次式で与えられる。

$$F(\sigma_r) = pF_1(\sigma_r) + (1-p)F_2(\sigma_r) \\ = p[1 - \exp(-\sigma_r / \sigma_{01})^{m_1}] + (1-p)[1 - \exp(-\sigma_r / \sigma_{02})^{m_2}], \sigma_r \geq 0 \quad (2.1)$$

ここで、 σ_r は破壊引張強度、 $F_1(\sigma_r)$ と $F_2(\sigma_r)$ は単一モードワイブル分布の累積破壊関数、 p は累積破壊関数の混合比、 m と σ_0 はワイブルパラメーターである。

DIを解析するためには未知のパラメーター p 、 m_1 、 m_2 、 σ_{01} と σ_{02} の推定が必要であり、以下では Jensen-Peterson⁸⁾が提案したグラフィック手法を使用する。

パラメーターを求めるための初段階は p を決定することである。Fig.2-8 に示すように試料データをワイブル確率紙にプロットする。サブ母集団の混合比を表す p 値はワイブルプロットの一番小さい勾配を示す位置の Y 軸値より決定される。その勾配のワイブルプロットに対する $\ln[-\ln(1-F)]$ 値は -0.402 となり、これより $p=F=0.5$ になる。次の段階として、 σ_{01} と σ_{02} 値は各々 $0.632p$ と $p+0.632(1-p)$ から求めることができる。すなわち、Fig.2-8 に示すように σ_{01} と σ_{02} を決定する過程を見ると、 $p=0.5$ 、 $F=0.632p=0.316$ と $F=p+0.632(1-p)=0.816$ から各々の Y 軸値が $\ln[-\ln(1-0.316)]=-0.968$ と $\ln[-\ln(1-0.816)]=0.526$ として求められる。そして、 σ_{01} と σ_{02} 値は Y 軸の -0.968 と 0.526 の値に相当する X 軸値から 1900MPa と 5000MPa として求められる。最後の段階として、ワイブルプロット両端の接線の傾きから m_1 と m_2 は各々 4.2 と 7.2 として求まる。

求められたパラメーターの妥当性を検証するために、次のような Monte-Carlo シミュレーションを行った。

1. 引張強度は2つの破壊原因を表す A1 グループ($700\text{-}2700\text{MPa}$)と A2 グループ($2700\text{-}6000\text{MPa}$)の2つに分けられると仮定する。

2. Monte-Carlo 法を用いて、破壊引張強度 σ_r は 2 つのグループに対して計算される。A1 グループの場合は、 σ_0 が 1900Mpa、 m が 4.2 であり、A2 は各々 5000MP と 7.2 である。累積破壊関数 $F(\sigma_r)$ は Fig.2-9 に示すように発生させた乱数より σ_r 値を求める。
3. Monte-Carlo 法から得られた A1 と A2 グループの破壊引張強度を Fig.2-10 に示すようにワイブル確率紙に実験値と共にプロットする。

以上の手法によって、得られた Monte-Carlo シミュレーション結果は Fig.2-10 に示すように実験データから得られた D1 のワイブル分布とよく一致する逆 S 型となり、D1 の破壊原因には 2 つの異なる機構が存在したことが分かる。

2.3.3 表面観察

走査型電子顕微鏡を用いて繊維の表面を観察した。各試料の繊維中で一番悪い状態と思われる表面を、それぞれ Fig.2-11 に示す。2400 秒間熱処理した D1 は繊維表面の全体にわたって大小さまざまな欠陥が見られるが、磁場を印加した D2 では表面欠陥が見られない。7200 秒の熱処理では、磁場印加の有無にかかわらずきれいな表面が見られる。以上の結果に基づき、短い熱処理時間でかつ磁場なしの条件で得られた繊維のみ表面欠陥が現われることがわかった。

SEM で観察した引張試験片の破壊面を Fig.2-12 に示す。D1 の場合、Fig.2-9 に示した A1 グループに属する繊維の表面で破壊基点が観察された。破壊面近傍の表面を見ると、A で大きい表面欠陥、B と C で 100nm、300nm の小さい欠陥が見られ、繊維は大きい欠陥が見られる A のところで破壊されたと判断した。しかし、D2、D3 および D4 に対しては表面欠陥が観察されなかった。D2、D3 および D4 の引張強度は Hughes²⁾ と Reynolds ら³⁾ によって提案されたグラフアイト結晶の配向欠陥部によって支配されていたものと考えられる。また、D3 と D4

に見られた磁場印加による炭素繊維強化の機構については第 3 章で詳しく述べる。

2.3.4 破壊原因の予測

引張強度をワイブル分布で整理した場合、単一モードワイブル分布となる場合は破壊原因が 1 つであることを示し、混合モードワイブル分布となる場合は 2 つの破壊原因が混在していると一般に示されている。2.3.3 節で述べたことから、D1 の場合、表面欠陥と内部欠陥による混合機構が考えられる。炭素繊維に関する破壊の経験則から、表面欠陥による確率密度関数(pdf)は内部欠陥によるそれより低強度側に位置することがわかっている⁴⁾。そして、炭素繊維の強度は脆いセラミックス材料のように表面欠陥によって左右されると考えられる。実際、2.3.2 節で得られたパラメーターを用いて確率密度関数を計算すると、Fig.2-13 に示すように 2 つのサブ母集団を持つものとなった。

2.4 結論

PAN 系炭素繊維の炭素化工程において引張強度に及ぼす強磁場印加の影響をワイブル統計解析、繊維表面観察を通して調査した。その結果、以下の知見を得た。

1. 昇温時間にかかわらず、炭素化工程での強磁場の印加によって炭素繊維の引張強度は 14%増加した。
2. 昇温時間が 2400sec の場合、磁場を印加した繊維は直線性の単一ワイブル分布を示すが、磁場印加しなかったものは混合ワイブル分布を示した。この混

合ワイブル分布を Monte-Carlo シミュレーション用いて検証した結果、2 つの異なる欠陥が存在していることがわかった。

3. 一方、昇温時間が 7200sec の場合は磁場印加に関わらず、単一ワイブル分布や表面欠陥が見られなかったことから破壊原因が同一であると考えられる。
4. 上記の結果より、磁場印加は短時間加熱での欠陥制御に有効であることが確認された。しかし、欠陥形態に変化の見られなかった長時間加熱の場合でも磁場印加により繊維強度は増加しており、炭素化工程の磁場印加は結晶レベルの特性にも影響すると考えられる。

文献

- 1) J. B. Donnet, R. C. Bansal: Carbon fibers, Marcel Dekker, New York, (1984), 223-226.
- 2) J. D. H. Hughes: J. Phys. D: Appl. Phys. **20** (1987), 276.
- 3) W. N. Reynolds and J. V. Sharp: Carbon, **12** (1974), 103.
- 4) J. W. Johnson and D. J. Thorne: Carbon, **7** (1969), 659.
- 5) J. W. Johnson: Appl. Poly. Symposia, **9** (1969), 229.
- 6) R. Moreton and W. Watt: Nature, **247** (1974), 360.
- 7) 伊藤実和子, 佐々健介, 小川博靖, 堂山昌男, 山田恵彦, 浅井滋生: 炭素, **No.191** (2000), 37.
- 8) S. Jiang, D. Kececioglu: IEEE Trans. Reliability, **41** (1992), 241.

Table 2-1 Experimental conditions in carbonization process.

Sample name	Magnetic field (T)	Heating time (sec)	Holding time (sec)
D1	0	2400	5400
D2	5		
D3	0	7200	
D4	5		

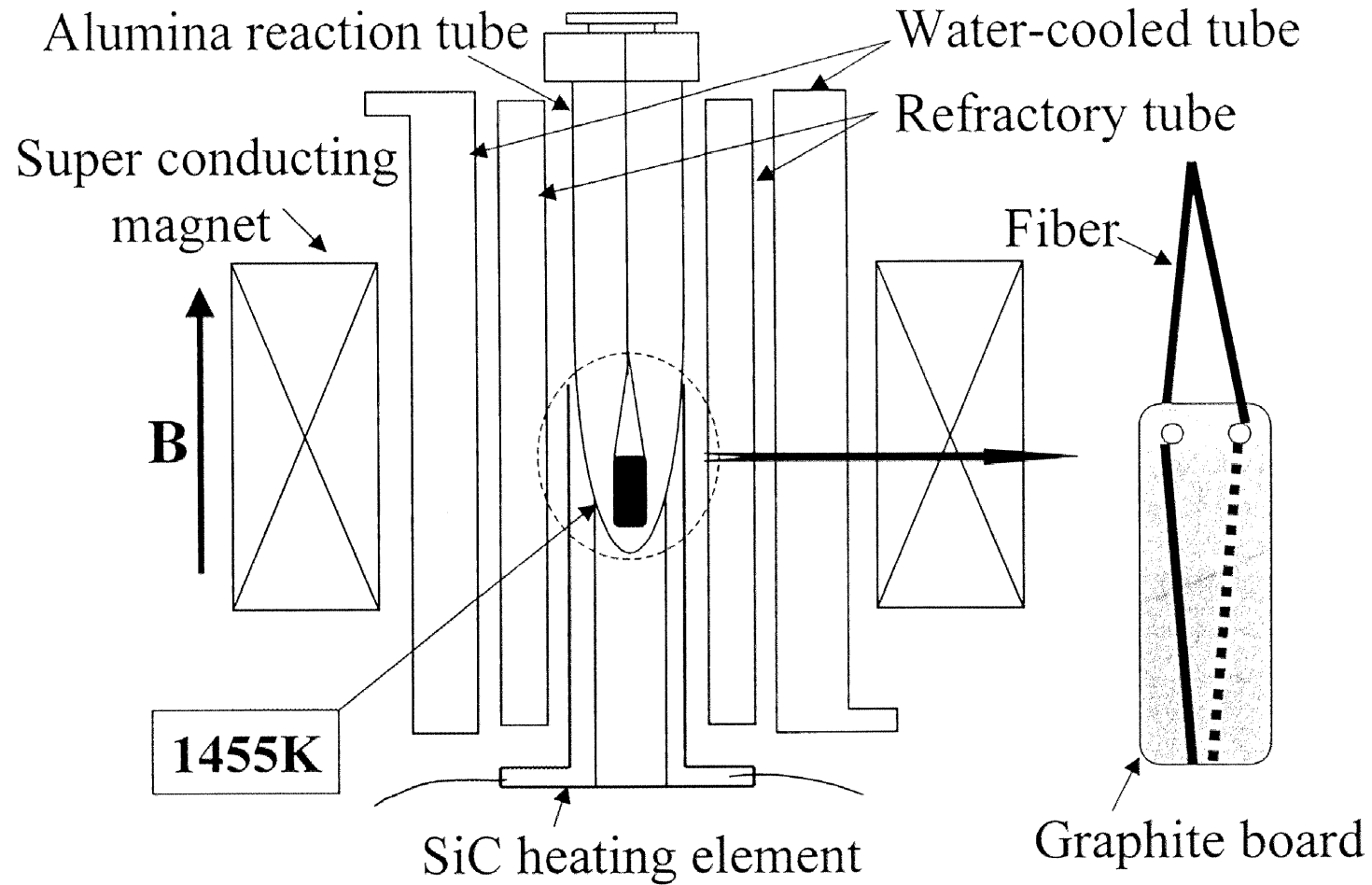


Fig.2-1 Schematic view of experimental apparatus and sample setting configuration in carbonization process.

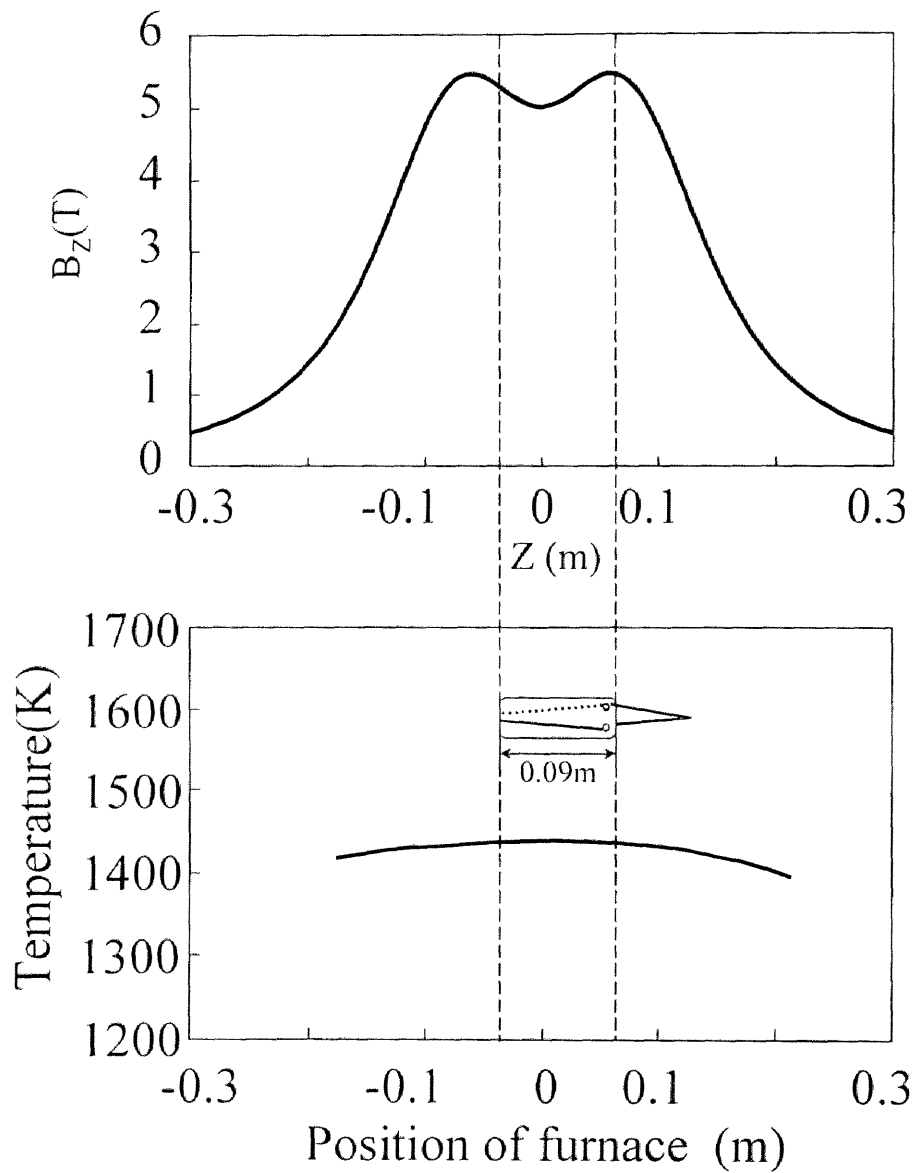


Fig.2-2 Magnetic field and temperature distributions and sample position in carbonization process.

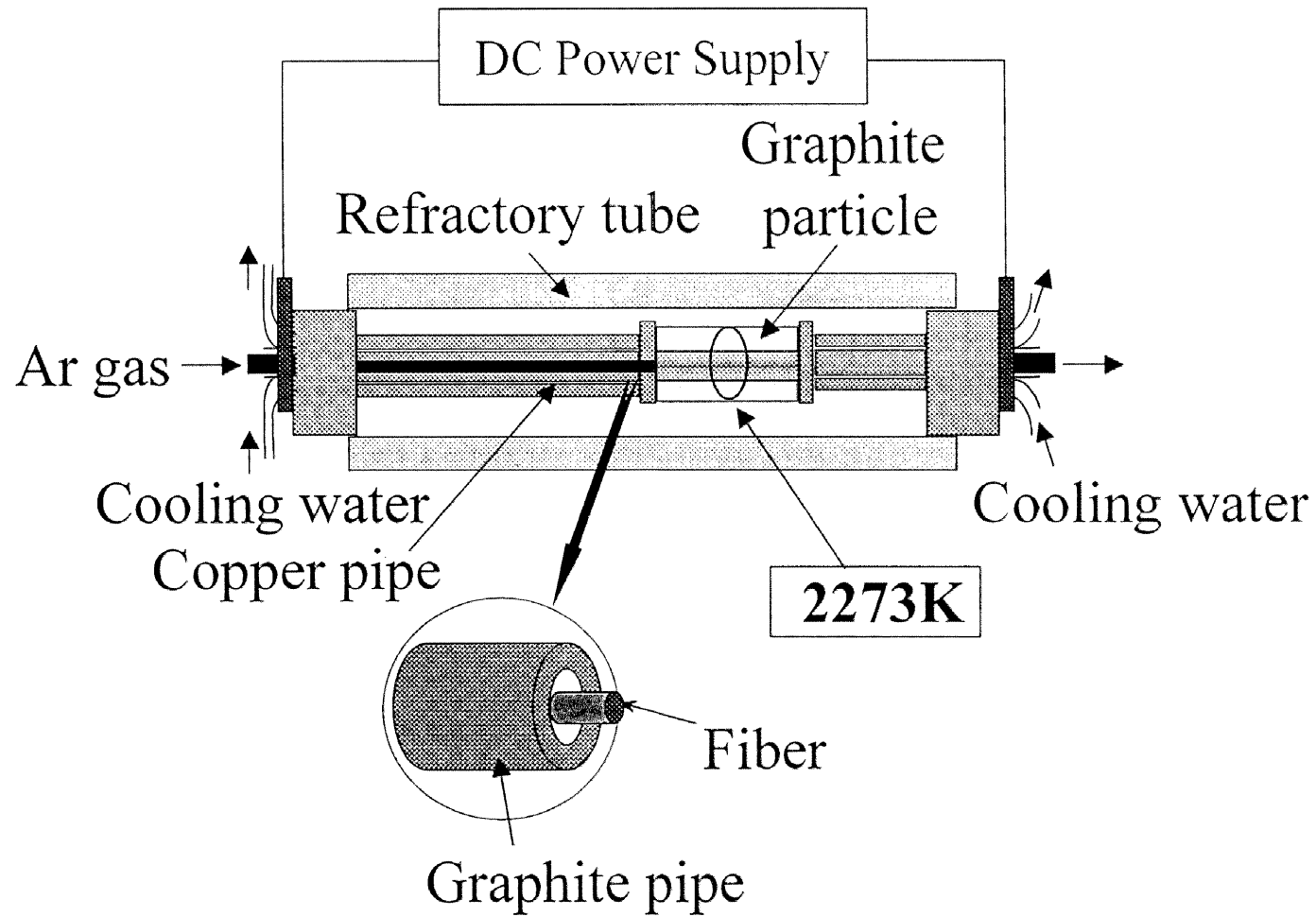


Fig.2-3 Schematic view of experimental apparatus for heating fibers in graphitization process.

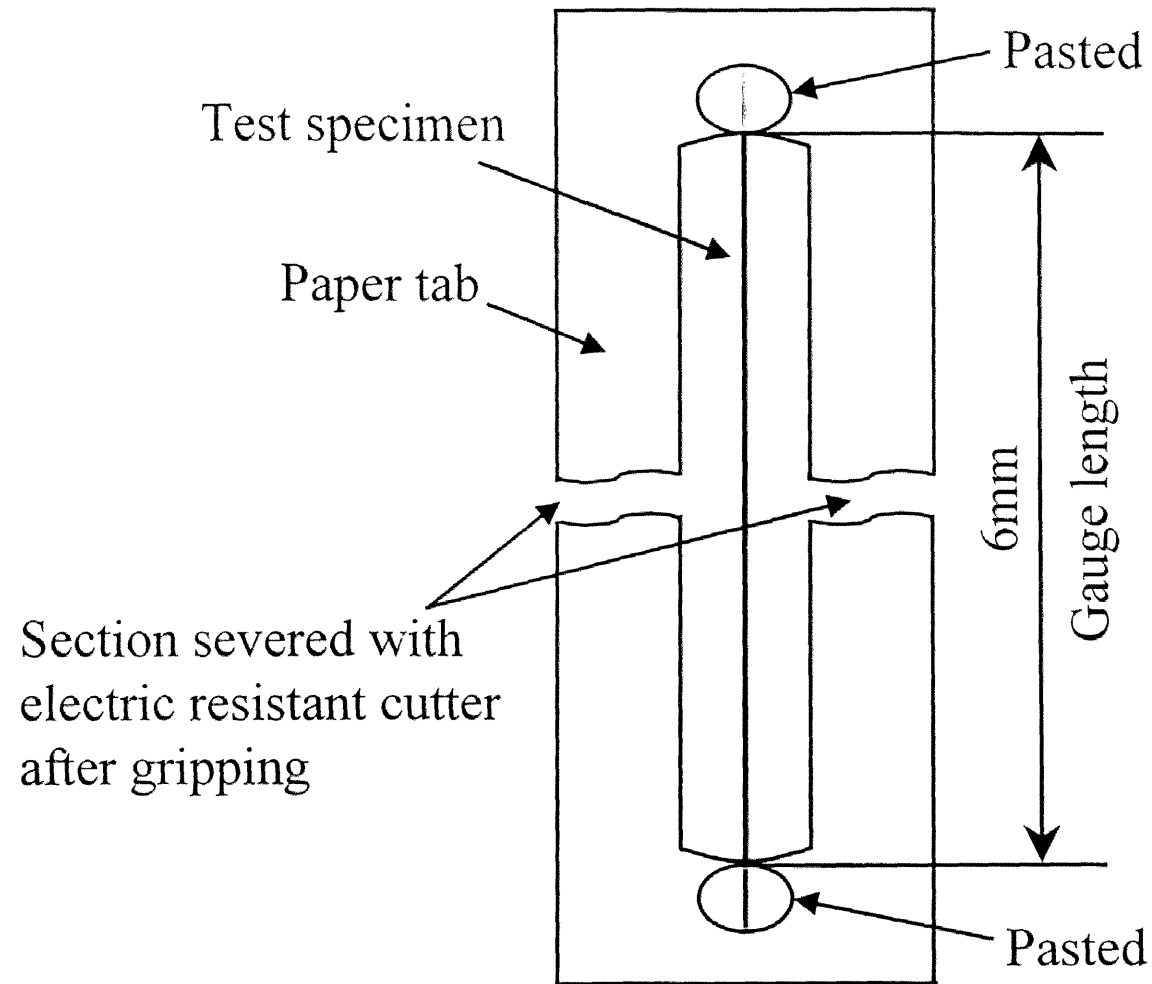


Fig.2-4 Setting configuration of testing tab for a single-filament tensile test.

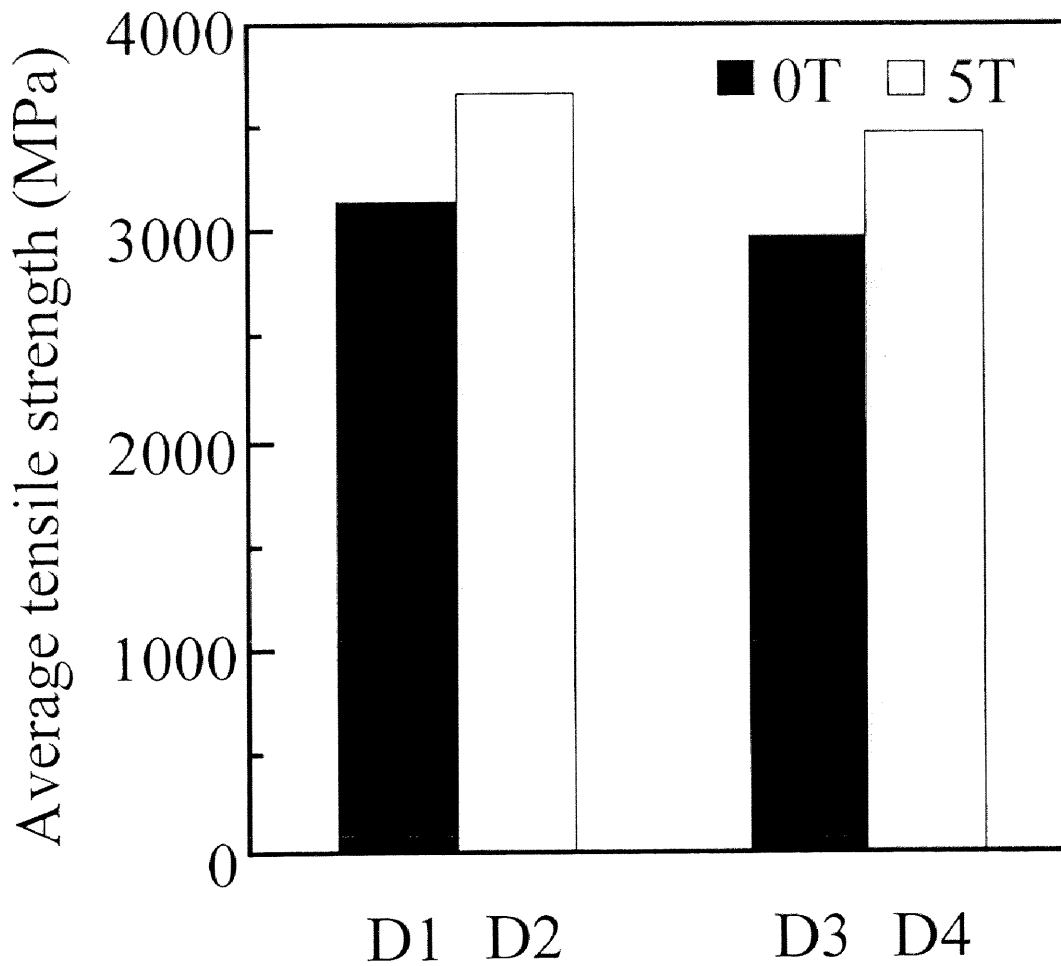


Fig.2-5 Average tensile strength of carbon fibers in each series.

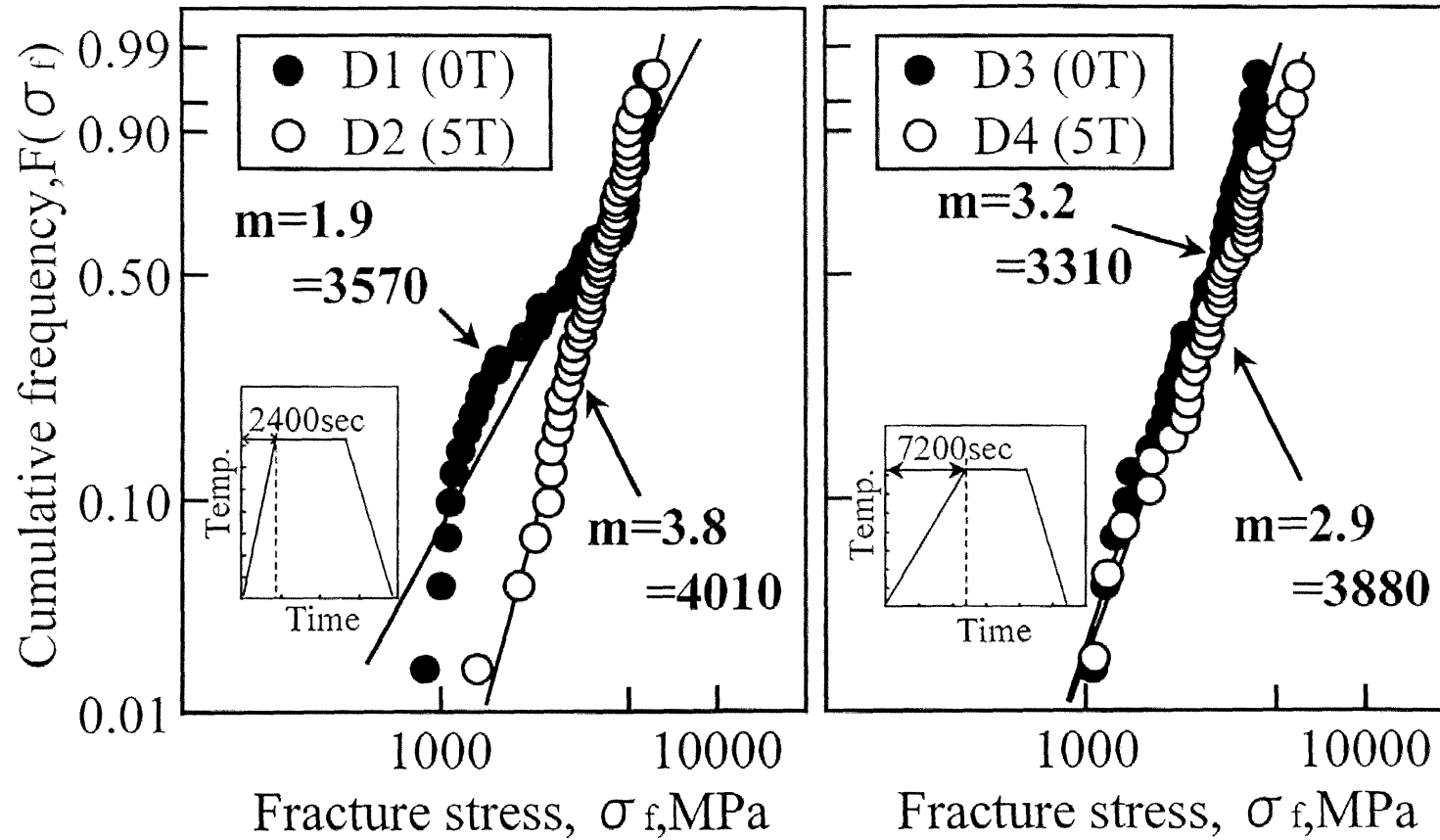


Fig.2-6 Two-parameter Weibull plots on tensile strength of each series. m and σ_0 are shape and scale parameters, respectively.

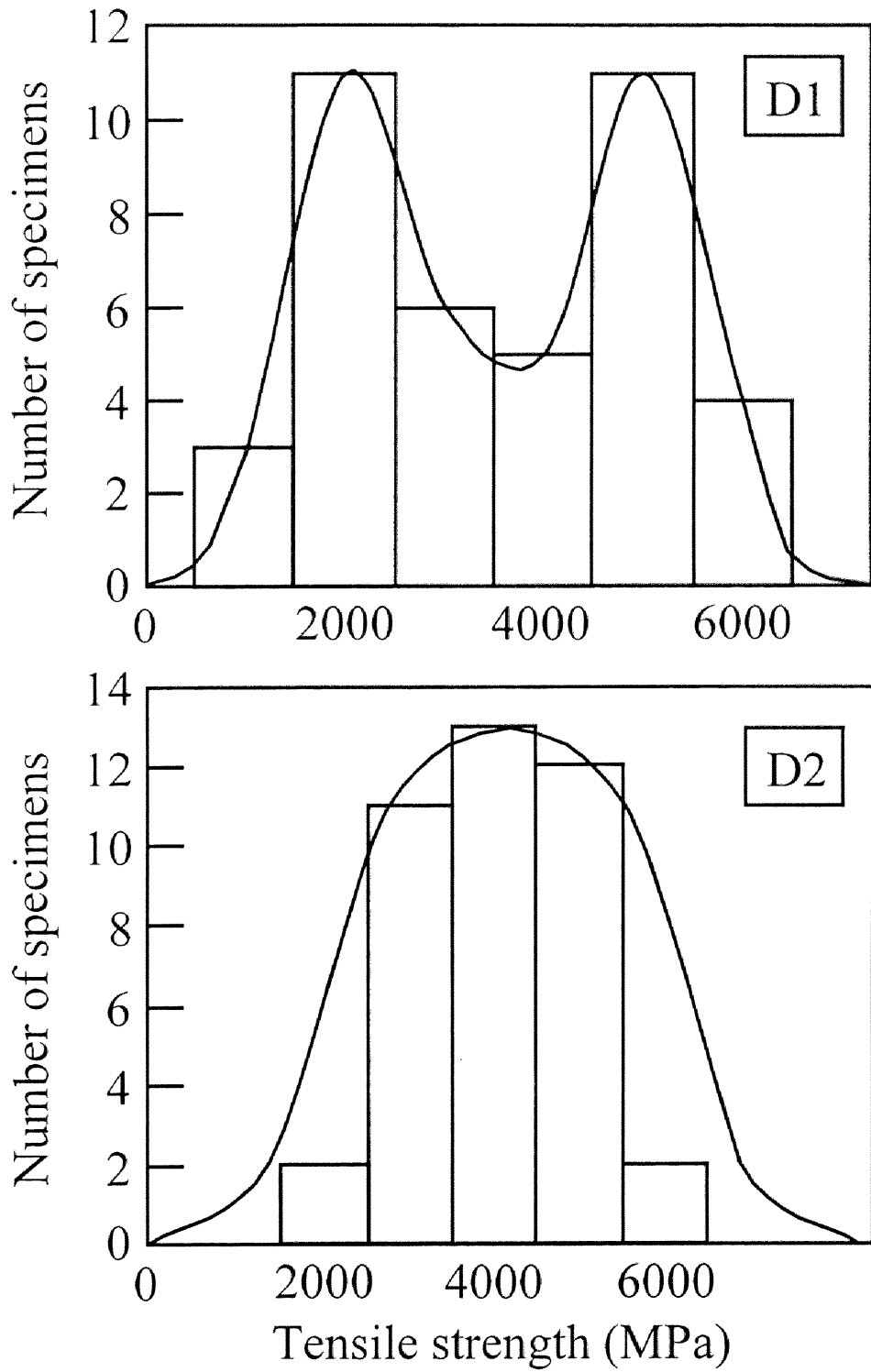


Fig.2-7 Tensile strength distributions of D1 and D2.

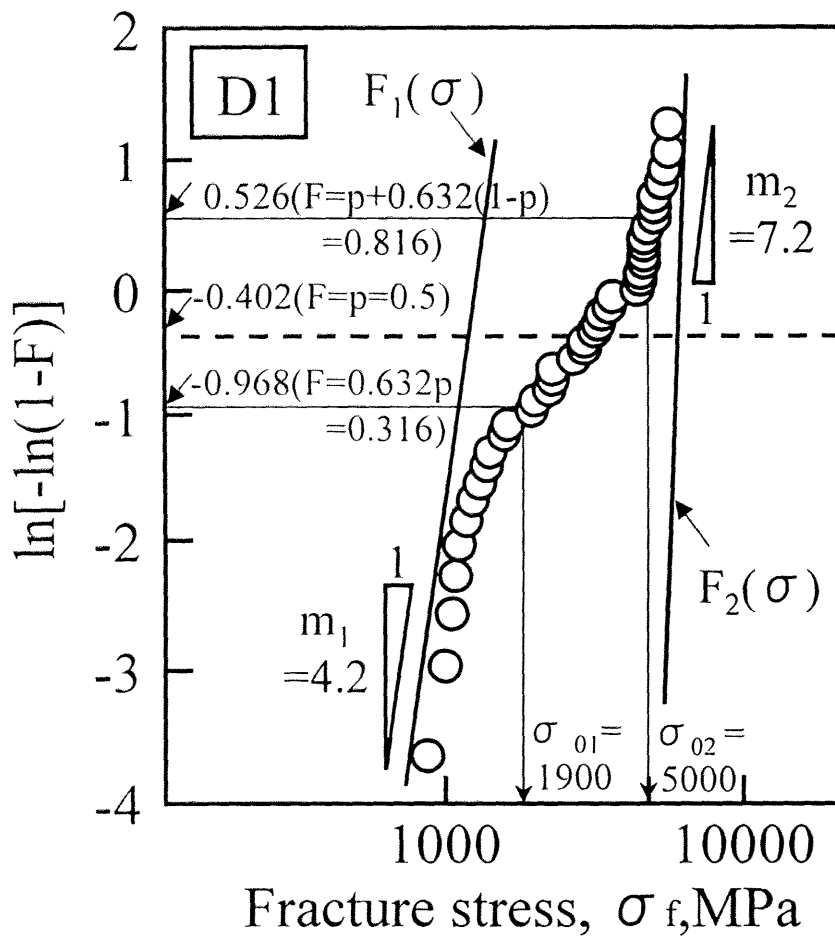


Fig.2-8 Parameter estimation of D1 by use of Jensen-Peterson method.

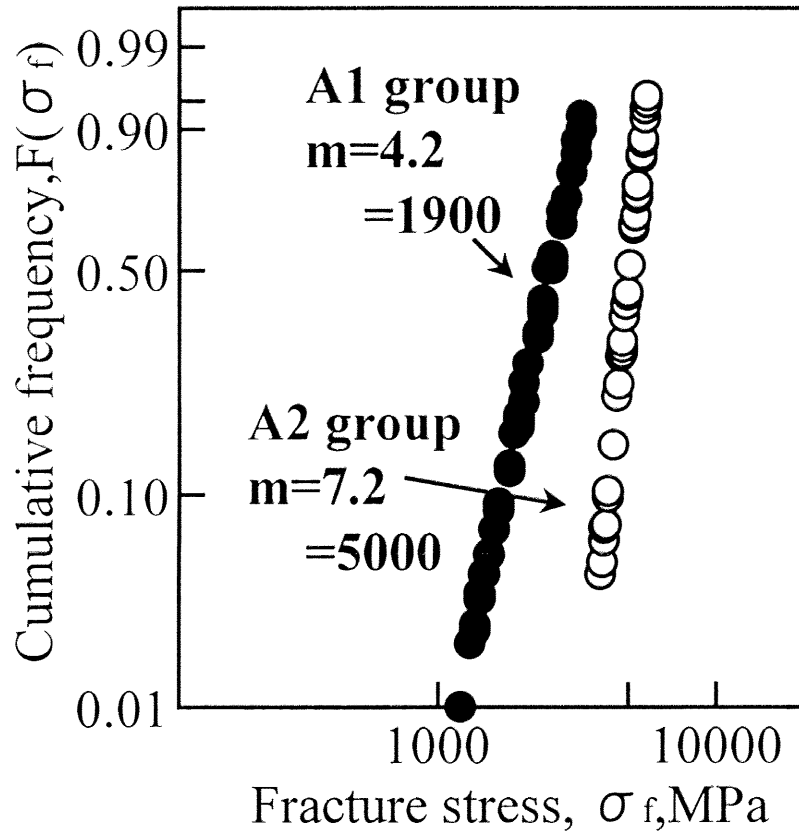


Fig.2-9 Two-parameter Weibull plots obtained by the Monte-Carlo method.

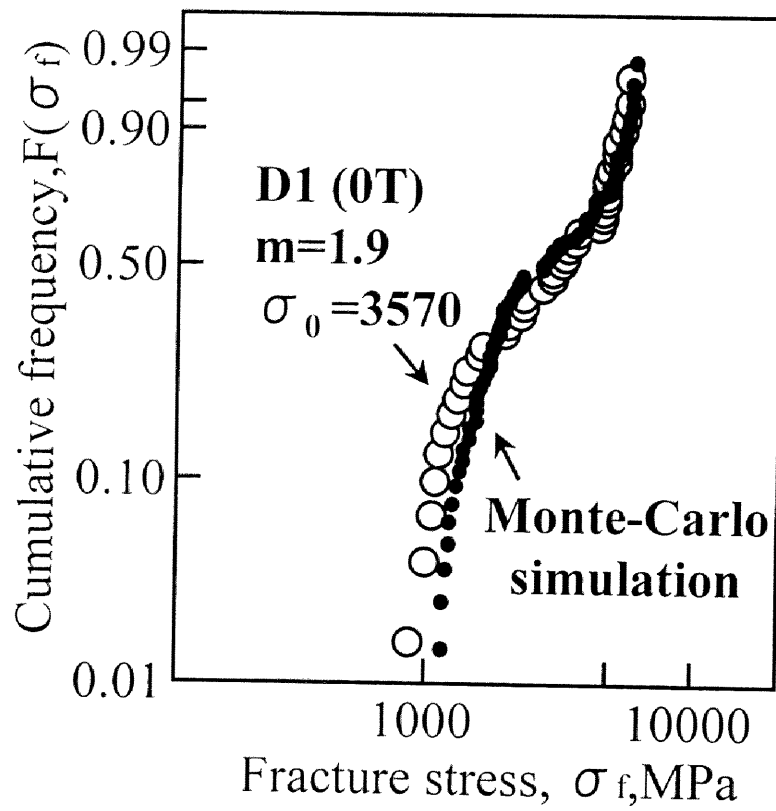
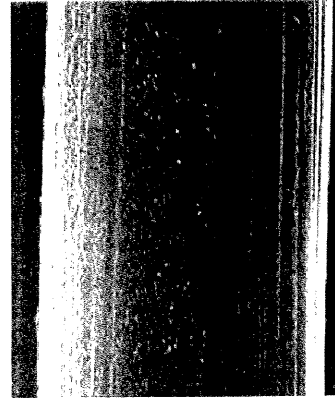


Fig.2-10 The comparison of Weibull plot of observed data and that obtained by the Monte-Carlo method in D1 series.



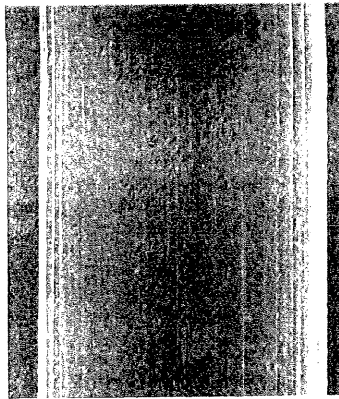
D1 (0T)

3 μm



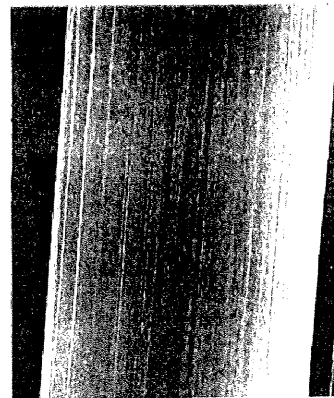
D2 (5T)

3 μm



D3 (0T)

3 μm



D4 (5T)

3 μm

Fig. 2-11 SEM micrographs of the surface of a fiber in each series.

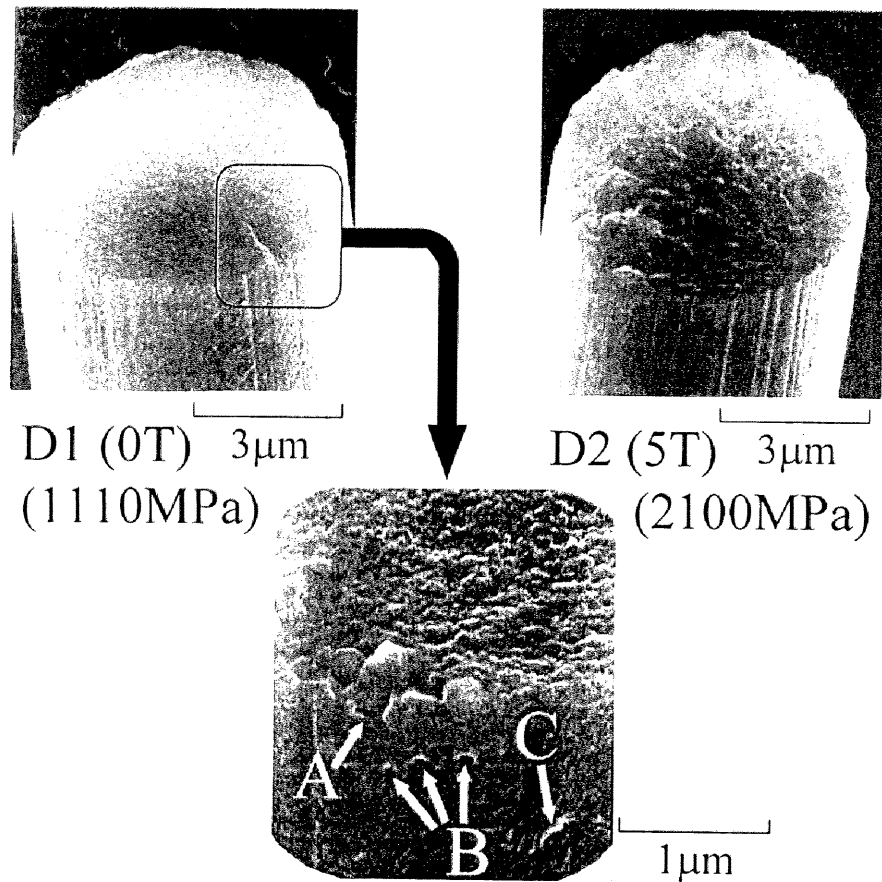


Fig. 2-12 SEM micrographs of tensile fracture surface.

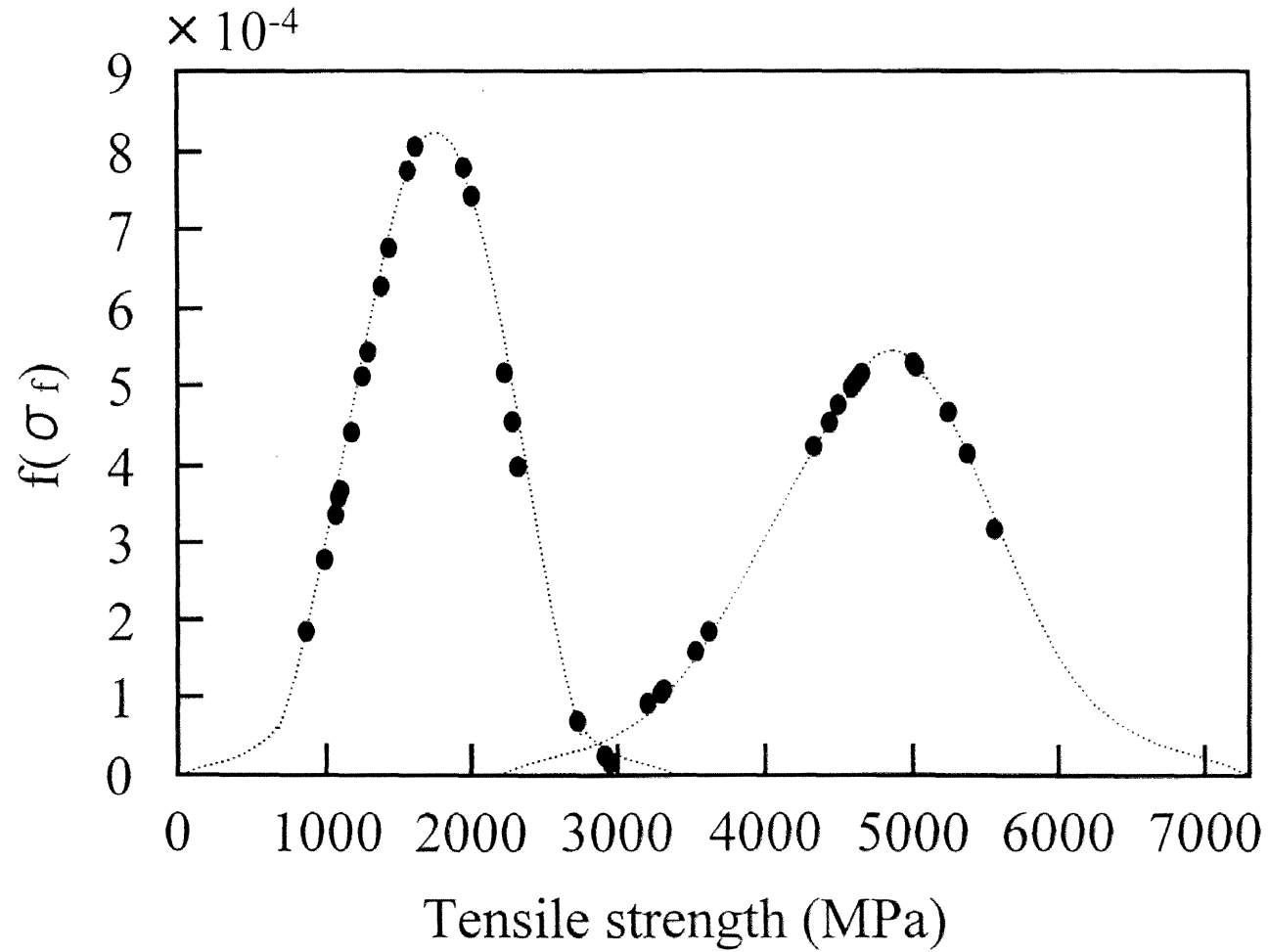


Fig.2-13 Probability density function showing two subpopulations of D1 series.

第 3 章 強磁場印加による繊維内部欠陥の抑制

3.1 緒言

現在、炭素繊維の製造法においては欠陥を減少させて引張強度を向上させることが大きな課題となっている。これは炭素繊維の破壊機構として微小欠陥からの破壊が定説となっているからである。この観点から繊維の様々なパラメーターと機械的な性質との関係を検討する試みがなされている¹⁾。つまり、熱処理温度、昇温速度、張力および雰囲気等の製造条件が繊維の結晶子パラメーター、配向度および炭素収率等を介して引張強度や引張弾性率等にどのように影響するかが検討されている。

第 2 章では短時間加熱の場合、磁場を印加すると表面欠陥が抑制され、引張強度が増加する結果を得た。しかし、長時間の場合は磁場ありなしに関わらず表面欠陥が発生しなく、磁場印加により引張強度が増加することがわかった。本章では、炭素繊維の炭素化工程に強磁場を印加して、第 2 章の長時間加熱処理した試料の引張強度の増加原因に関してより詳しく調査する。ここでは 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ーを求め、橋かけ反応に関するラジカル対機構に基づいて炭素繊維の強化機構を検討する。

3.2 実験方法

実験装置図を Fig.3-1 に示す。反応管内の雰囲気を 99.9999%の Ar ガスにて置換した後、繊維を挿入し、上部開口部に Ar ガスを流して大気の侵入を防いだ。

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、無磁場下で黒鉛化处理を行った。なお、温度は赤外放射温度計を用いて測定した。

このようにして得られた繊維は走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察、X 線回折、ラマン分光分析および引張試験機に供され、結晶子サイズ L_c 、結晶子面間隔 d_{002} 、配向度、分子構造、引張強度が求められた。

3.3 実験結果と考察

印加磁場強度と得られた繊維の引張強度との関係を Fig.3-2 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、それ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) であった。

Fig.3-3 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無い清浄な表面が得られている。Fig.3-4 は繊維引張強度の 2 母数 Weibull 分布を示す。種々の印加磁場の下で作った繊維にもかかわらず、第 2 章で述べた長時間炭素化处理を施した繊維 (D3、D4) の結果と同様に Weibull 分布はより直線性を示している。このことから、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できる。通常、炭素繊維には内部欠陥と表面欠陥があり²⁾、特に表面欠陥が存在すると繊維強度は大きく低下するが、Fig.3-3 と Fig.3-4 の結果から、本試料の破壊原因は内部欠陥にのみであったと推測できる。Fig.3-5 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上る。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。それ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は依るのではなく、他の要因が反映したものであると思われる。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³⁾が、本実験では、繊維直径と印加磁場との関係は Fig.3-6 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。すなわち、本実験での引張強度の増加は繊維径の変動にともなう寸法効果ではないことがわかる。したがって、磁場印加による引張強度の増加は表面欠陥、結晶配向、寸法効果といった要因ではないと判断できる。

次に、Fig.3-7 には印加磁場の強度をパラメーターとして、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 の ($=I_{1355}/I_{1580} = I_D/I_G$) 値と印加磁場強度の関係を Fig.3-8 に示す。R 値は印加磁場の増加とと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⁴⁻⁶⁾、実験式である (3.1) 式を用いて L_a を求めることができる⁷⁻⁹⁾。

$$L_a = 43.5 / R [\text{\AA}] \quad (3.1)$$

R 値から得られた L_a と印加磁場との関係を Fig.3-9(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た後ほぼ一定となり、12T まで印加しても、その後大きく変化しない。0.5-12T の間の増加量は 0.15-0.3nm である。結晶子サイズ L_c と面間隔 d_{002} に対する印加磁場の関係を Fig.3-9 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 を超えるとほぼ一定の値を示し、面間隔は 8T でのデータを除けば、磁場を印加した方がより高い値を示している。得られた実験結果を Table 3-1 にまとめて示す。

Fig.3-9 に示した磁場印加による結晶構造パラメーターの変化を黒鉛化の観点から見ると、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。このことは 3.4 節でのラジカル対機構により説明できると考えられる。磁場印加によって散逸ラジカルが多くなり、化学反応が遅くなるため、磁場なしの試料より磁場ありのものが大きい面間隔 d_{002} や小さい結晶子サイズ L_c 値になるが、結晶子サイズ L_a は 3.4 節に述べる理由で増加すると推察できる。磁場印加によるこれらの結果は、熱処理により黒鉛化が進む際に見られる面間隔 d_{002} の減少と結晶子サイズ L_c と結晶子サイズ L_a の増加傾向とは異なっている。

3.4 ラジカル対機構に基づいた考察

炭素化工程における脱水反応において生ずる理想的な橋かけ反応機構を Fig.3-10 に示す。Fig.3-10(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 ROH と R'H ((a)参照)からホモリシス(homolysis)して生成したラジカル R と R' ((b)参照)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((c)参照)。このフリーな散逸ラジカルが衝突する際、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¹⁰⁾。無磁場下では Fig.3-11 に示すように、3重項ラジカル対が散逸ラジカルとなって(B)ループを形成することより、核スピンと電子スピンの相互作用によって3重項ラジカル対から1重項ラジカル対への項間交差(A)が優先的に起こる。そのため、反応性が高い1重項ラジカル対の割合が増加して橋かけ反応は促進される。その結果、グラファイト層面構造に構造損が生じる可能性が高くなる。一方、強磁場が印加されていると核スピンと電子スピンの相互作用が無視できるように

なるため、Fig.3-12 に示すとおり、Fig.3-11 に(A)として示した3重項ラジカル対から1重項ラジカル対への項間交差がなくなる。さらに、強磁場印加によって1重項ラジカル対から3重項ラジカル対への項間交差(C)が生じ、3重項ラジカル対の割合が磁場なしの場合と比べて増加する。その上、各3重項ラジカル対はスピン状態の違いから3重項ラジカル対間の再結合は起こりにくいため、散逸してフリーラジカルとなり、(B)ループを形成し、散逸ラジカルの割合は磁場なしの場合と比較して増加する。つまり、磁場印加によって磁場なしの場合より反応生成物である1重項ラジカル対の割合が減少し、反応速度が遅くなり、より規則的なグラファイト層面構造となるであろう。この考えに基づけば、Fig.3-9(a)に示した結晶子サイズ L_a の増加を磁場下での橋かけ反応によるものと説明できる。井本ら¹¹⁾はメタクリル酸メチル(MMA)のラジカル重合の収率が磁場印加によって増加すると報告しているが、この結果は本実験結果のラジカル対機構による説明の妥当性を裏付けるものと言える。また、磁場印加によって散逸ラジカルが多く生成することから、化学反応は磁場なしの時より遅くなり、炭素化工程での激しい化学反応に伴うガスの発生による構造損の可能性が少なくなり、第2章で述べた表面欠陥の発生の可能性も減少すると推察できる。

繊維軸方向に配向した炭素繊維の結晶構造の中で、引張強度に一番大きく影響を及ぼすパラメーターは結晶子サイズ L_a である。Fig.3-13 に引張強度と結晶子サイズ L_a との関係を示す。本実験条件のもとでは引張強度は結晶子サイズ L_a の増加とともに上昇する傾向が見られる。この結果から磁場印加によって L_a の増加がなされ、引張強度の増加につながったと考えられる。

3.5 結論

PAN 系炭素繊維の引張強度の向上を目的として、PAN 系炭素繊維の炭素化工程に磁場を印加し、炭素繊維の引張強度に及ぼす磁場印加の影響を統計的分布、繊維表面観察、ラマン分光、X 線回折を使って調べた。その結果、以下の知見を得た。

1. 磁場の印加によって炭素繊維の引張強度は 15.8-31.8% (378-761MPa) 向上した。平均引張強度は 1T まで顕著な増加率を示し、1T を超えるとその増加率は鈍化した。
2. 磁場印加による結晶子サイズ L_a の増加は内部欠陥の減少につながり、引張強度を増大させる。
3. 磁場印加による結晶子サイズ L_a の増加機構を強磁場下でのラジカル対機構に基づいて定性的に説明した。
4. 磁場印加による表面欠陥減少理由を磁場下でのラジカル対機構に基づいて説明した。

文献

- 1) J. B. Donnet, R. C. Bansal: Carbon fibers, Marcel Dekker, New York, (1984), 163-216.
- 2) J. W. Johnson and D. J. Thorne: Carbon, **7** (1969), 659.
- 3) T. Tagawa and T. Miyata: Mater. Sci. Eng., **A238** (1997), 336.
- 4) F. Tuinstra and J. L. Koenig: J. Chem. Phys., **53** (1970), 1126.
- 5) R. J. Nemanich and S. A. Solin: Phys. Rev. B, **20** (1979), 392.
- 6) T. C. Chieu, M. S. Dresselhaus and M. Endo. Phys. Rev. B, **26** (1982) 5867-5877.

- 7) T. Gruber, T. W. Zerda and M. Gerspacher: Carbon, **32** (1994), 1377.
- 8) D. S. Knight and W. B. White: J. Mater. Res., **4** (1989), 385.
- 9) 遠藤守信, 袴田憲司, 金燦, 宮澤徳夫, 笠井利幸: 炭素, **No.183** (1998), 156.
- 10) N. J. Turro and B. Kraeutler: Acc. Chem. Res., **13** (1980), 369.
- 11) M. Imoto and K. Nomoto: Makromol. Chem. Rapid Commun., **2** (1981), 703.

Table 3-1 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 (%)	Tensile strength (MPa)
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

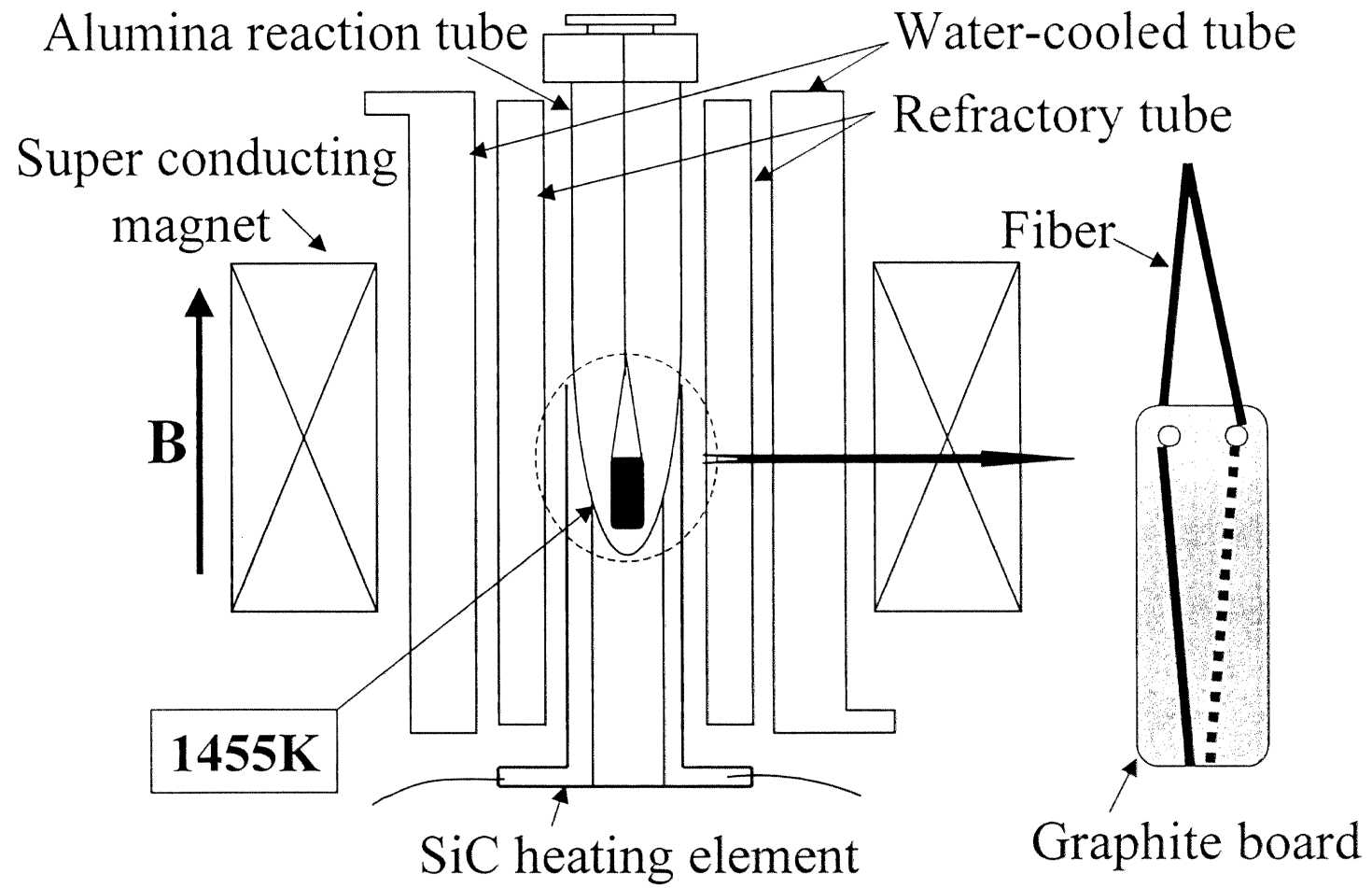


Fig.3-1 Schematic view of experimental apparatus and sample setting configuration in carbonization process.

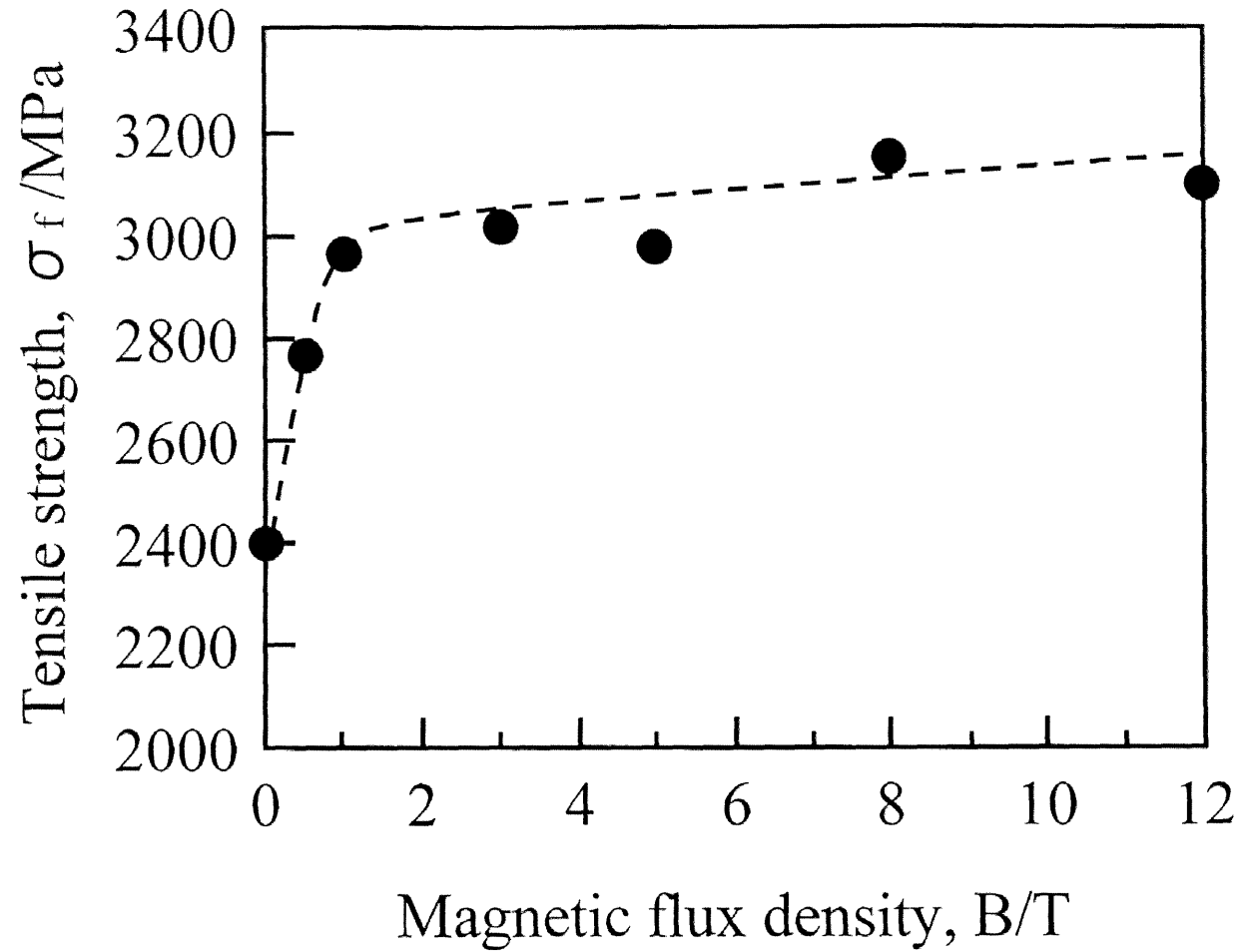


Fig. 3-2 Relationship between tensile strength and magnetic flux density.

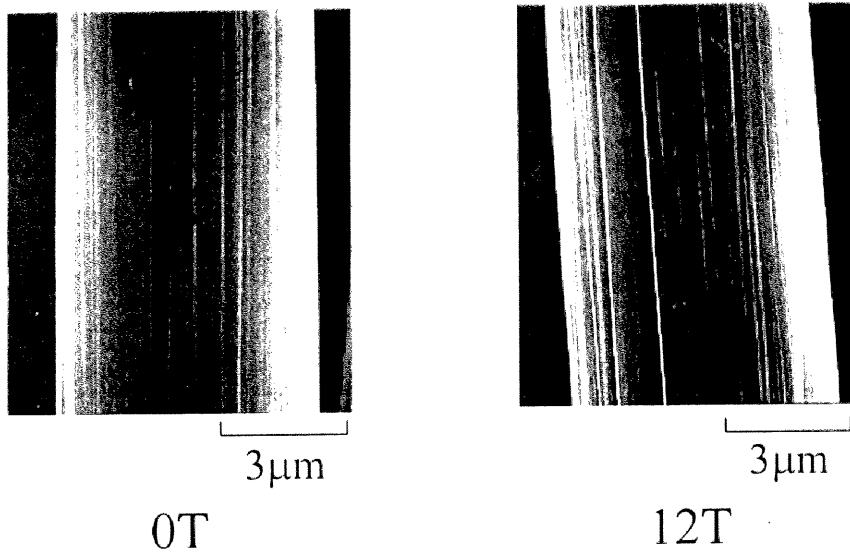


Fig.3-3 SEM micrographs for the surface of a carbon fiber.

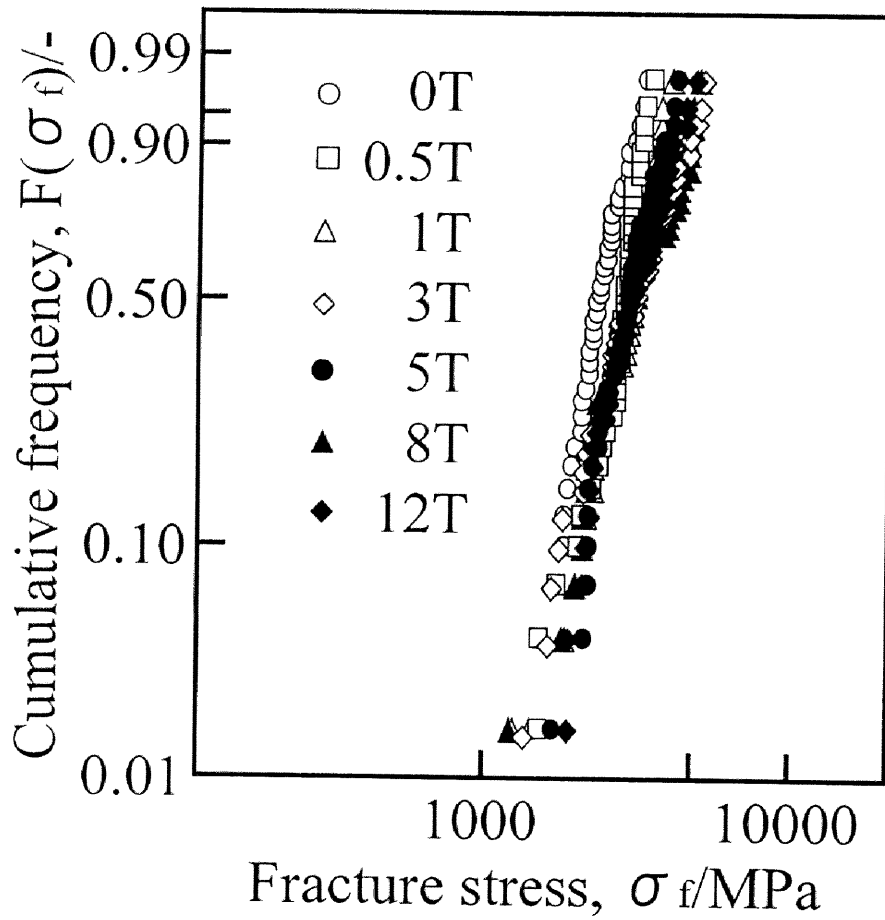


Fig. 3-4 Two-parameter Weibull plots on tensile strength.

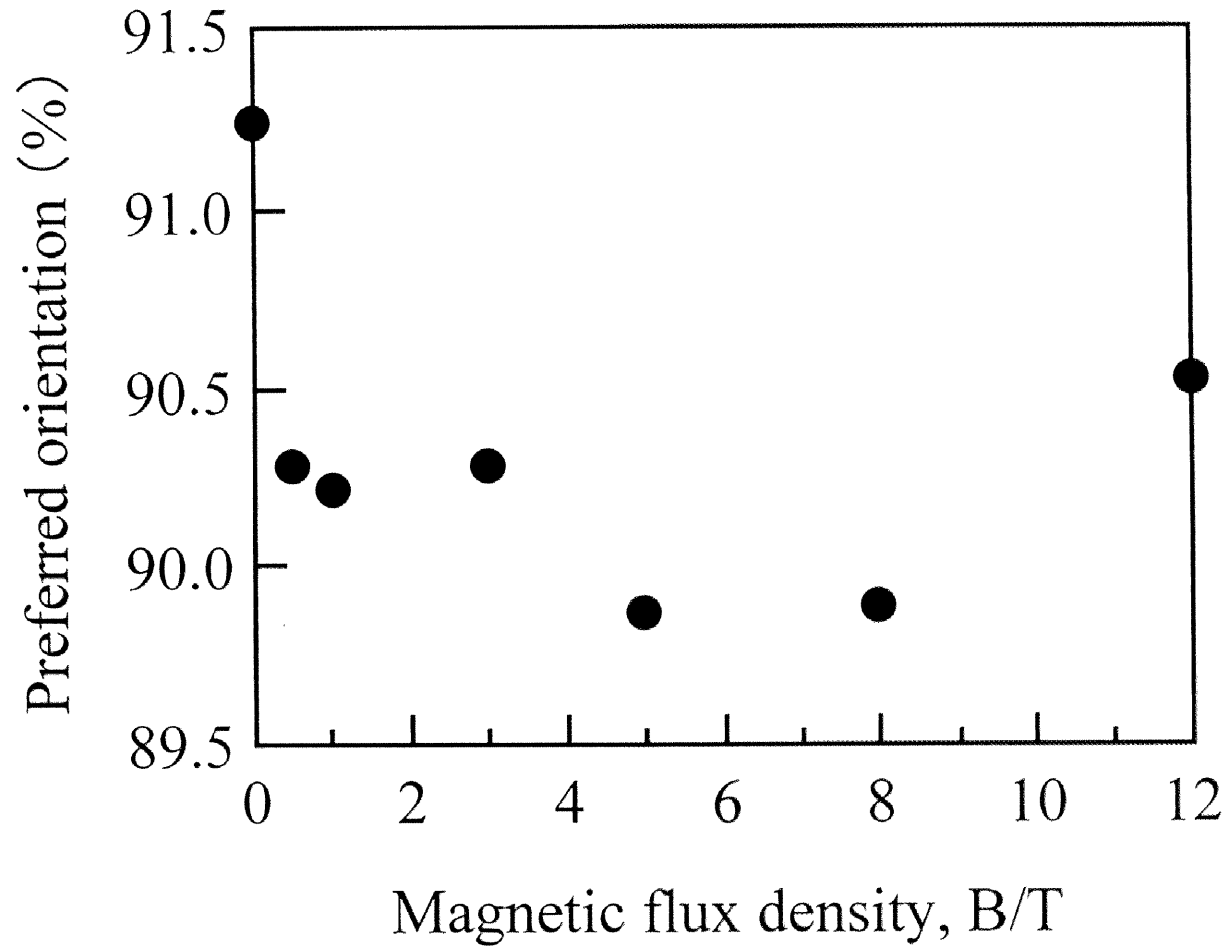


Fig. 3-5 Relationship between preferred orientation and magnetic flux density.

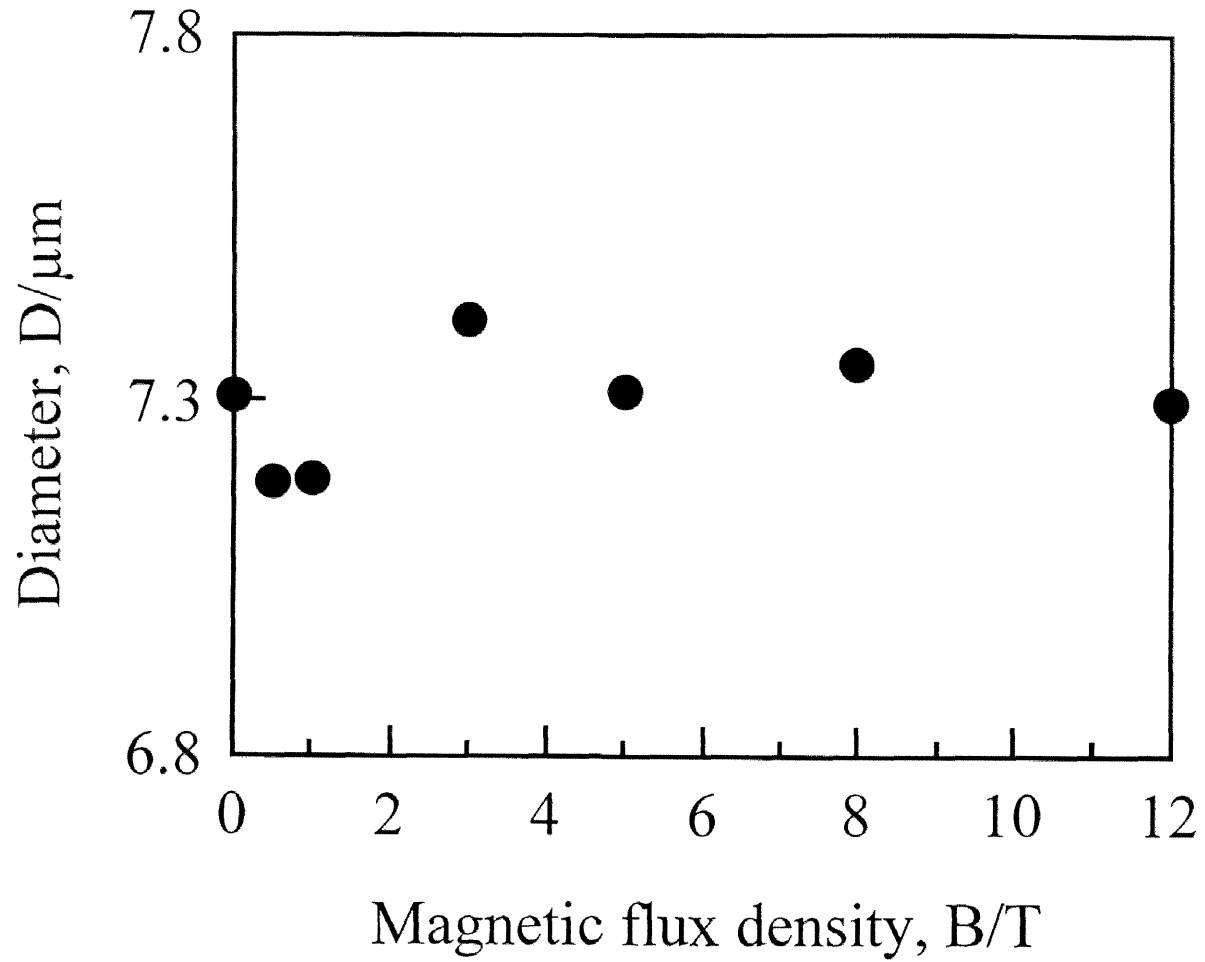


Fig. 3-6 Relationship between diameter and magnetic flux density.

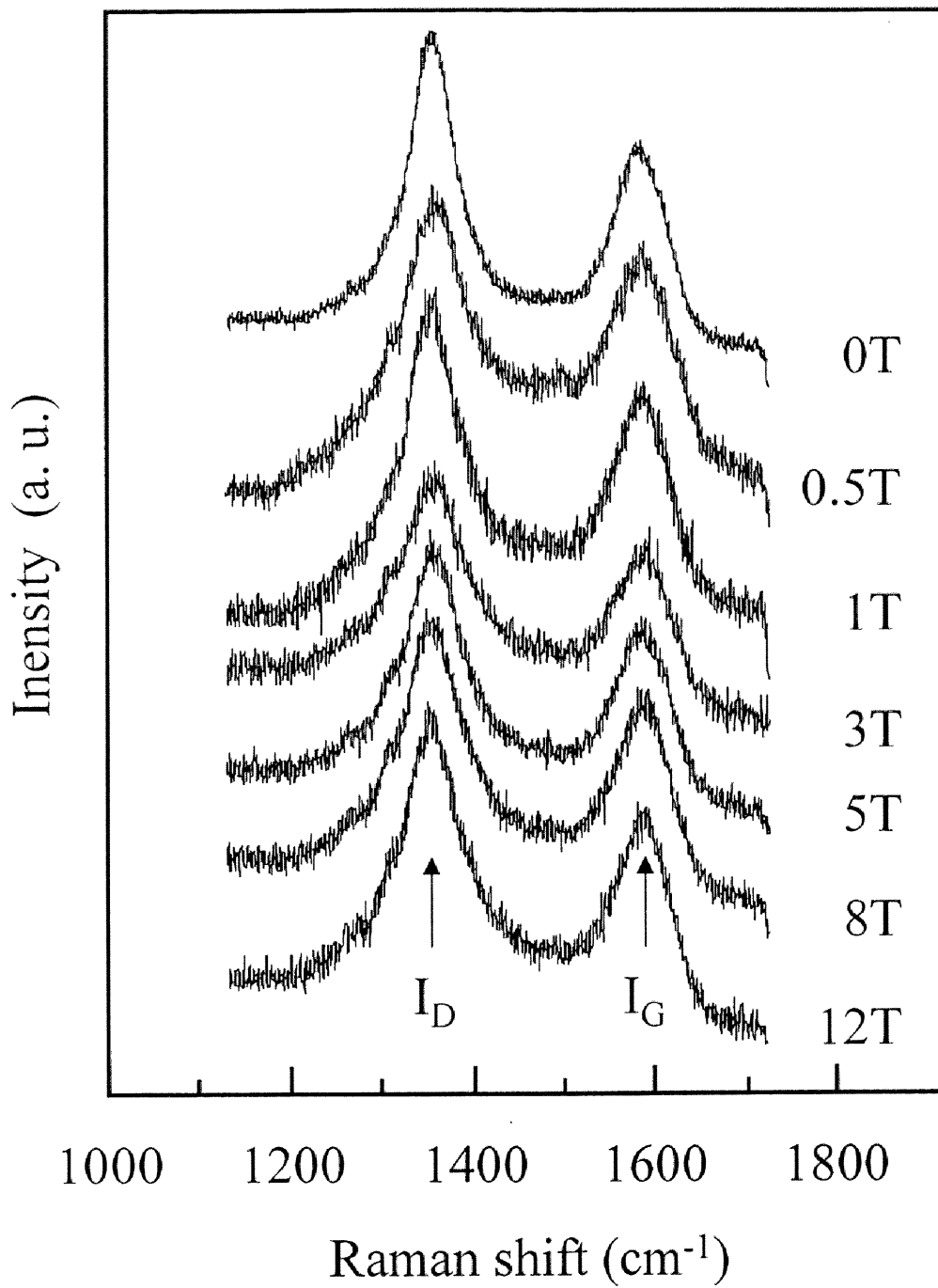


Fig. 3-7 Raman spectra of carbon fibers at various applying magnetic field.

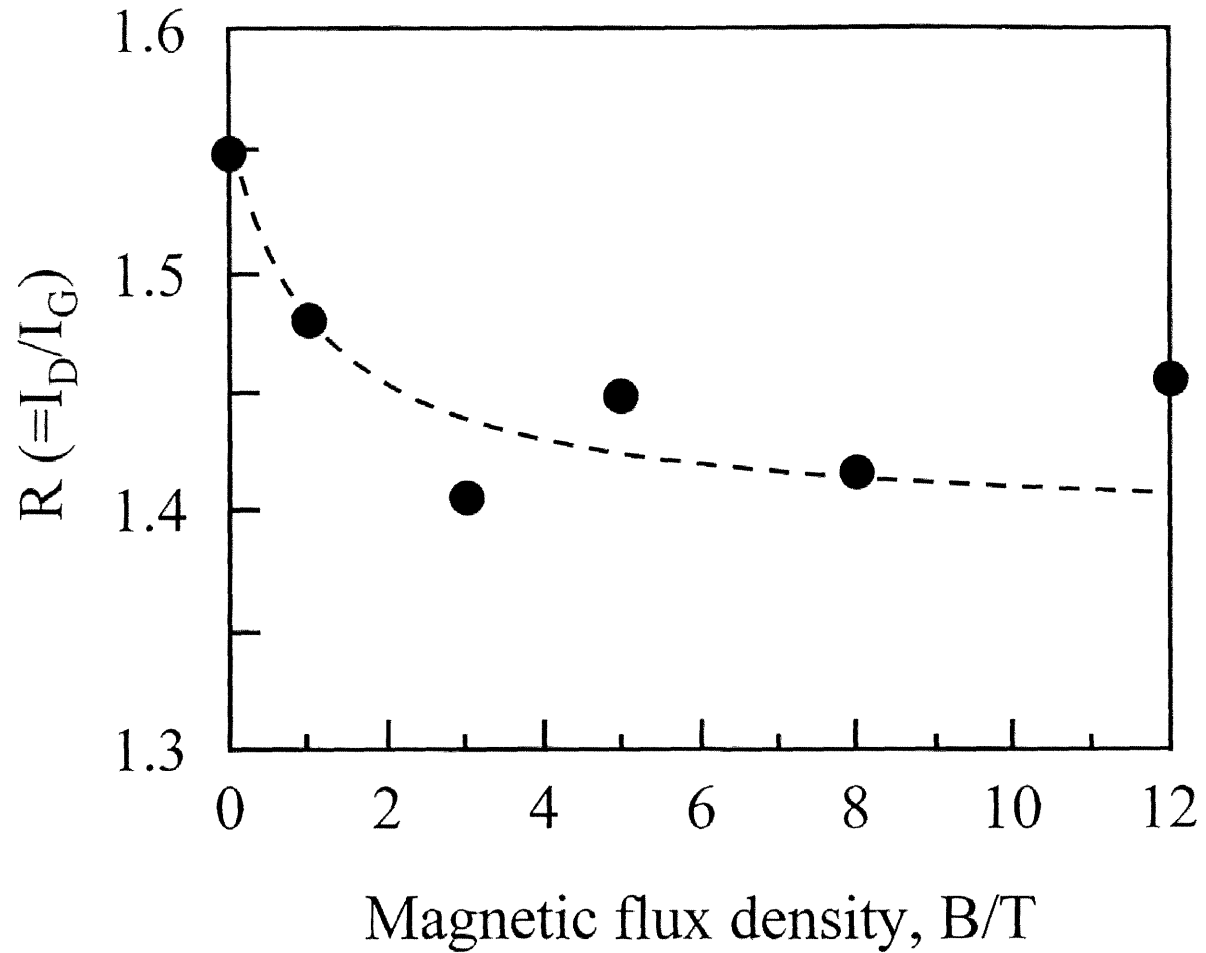


Fig.3-8 $R (=I_D/I_G)$ intensity ratio of Raman spectra as a function of magnetic flux density.

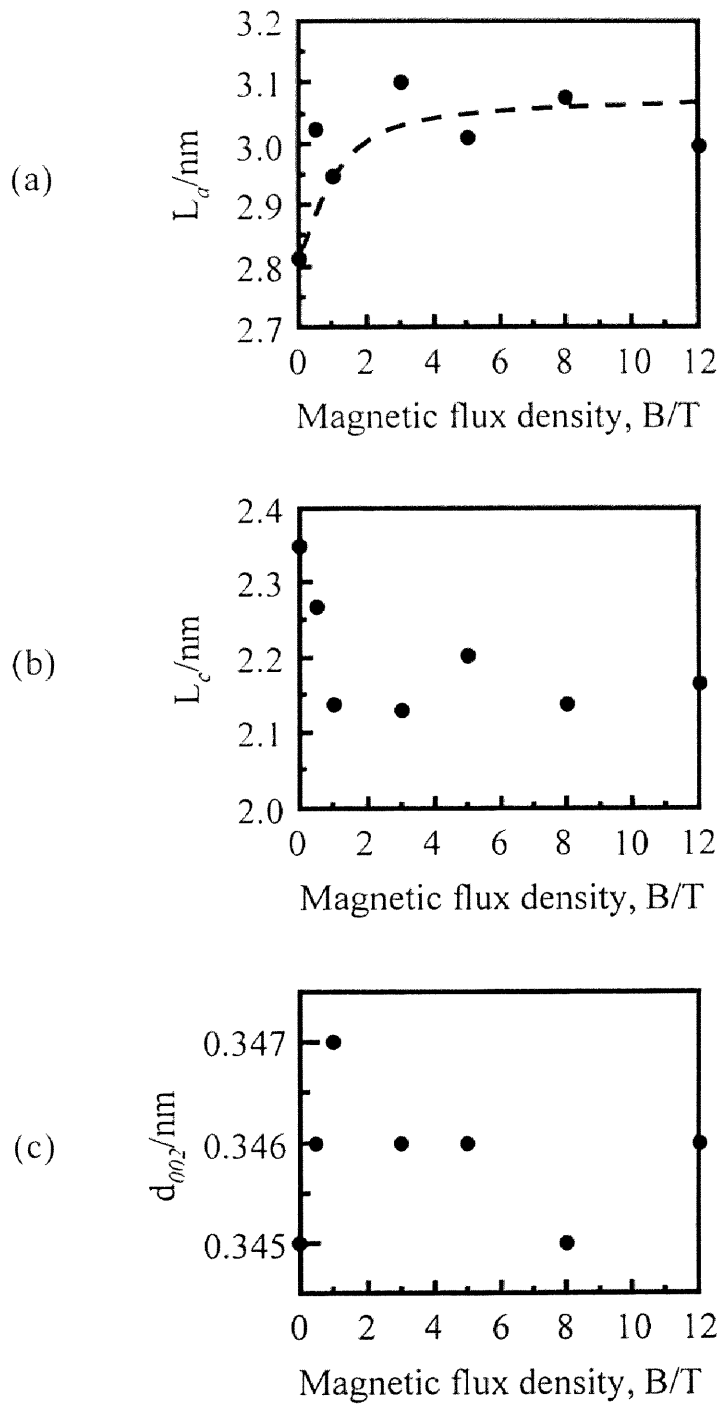


Fig. 3-9 Effect of imposition of magnetic field on microcrystalline structure parameters of carbon fibers

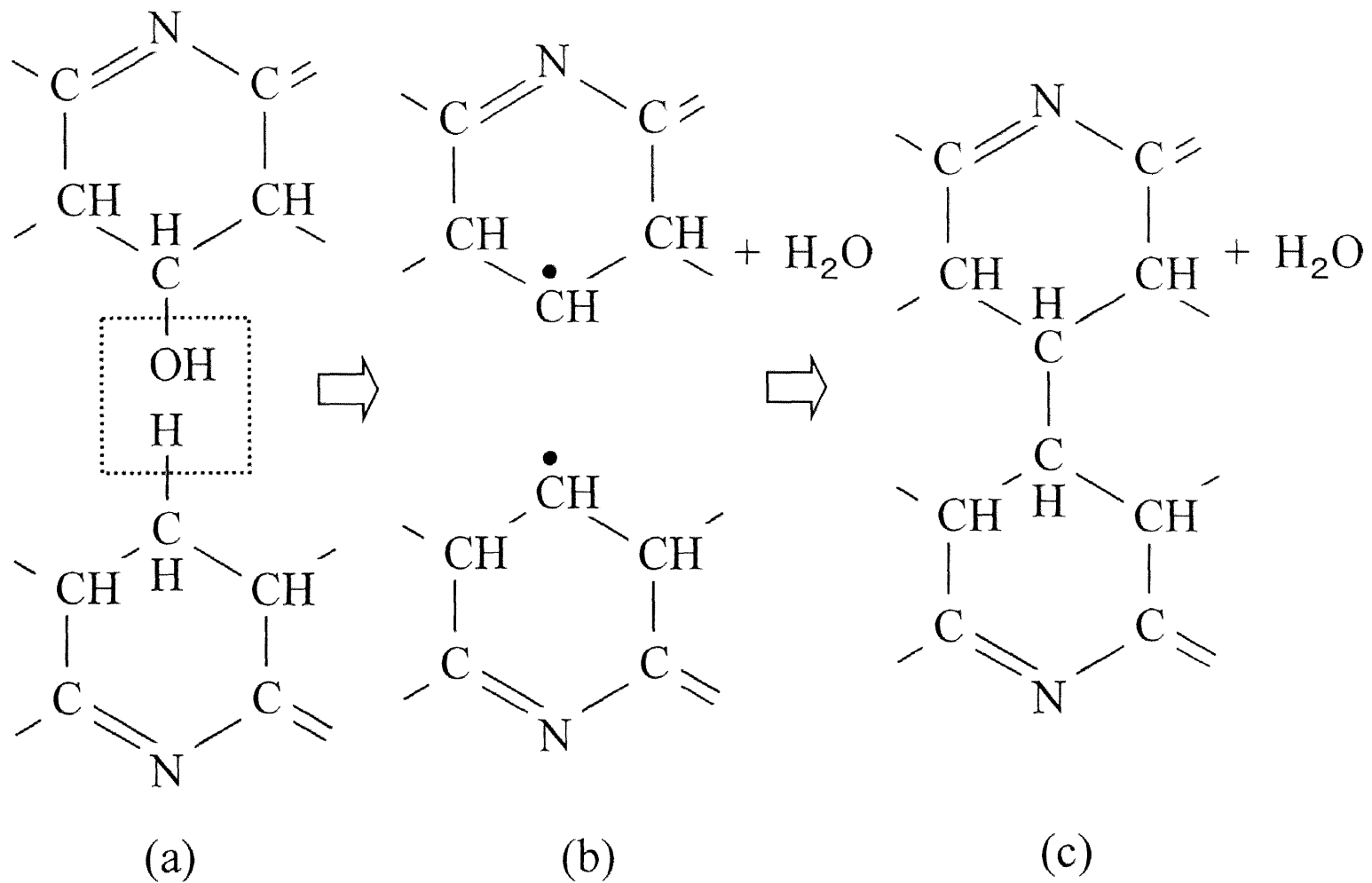


Fig.3-10 Schematic view on intermolecular cross-linking mechanism in carbonization process of stabilized fibers.

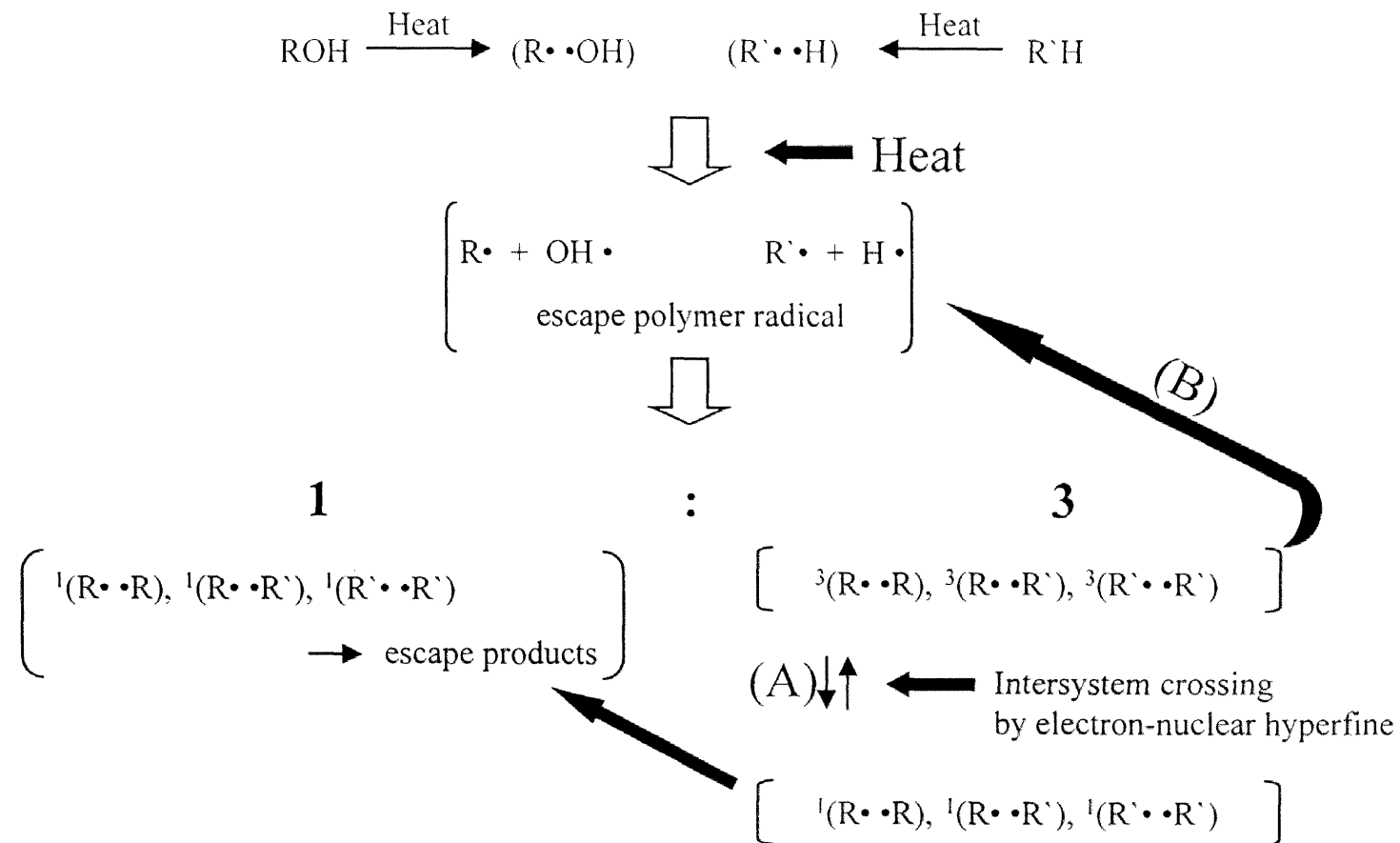


Fig.3-11 Intermolecular cross-linking mechanism in carbonization process of stabilized fibers without magnetic field.

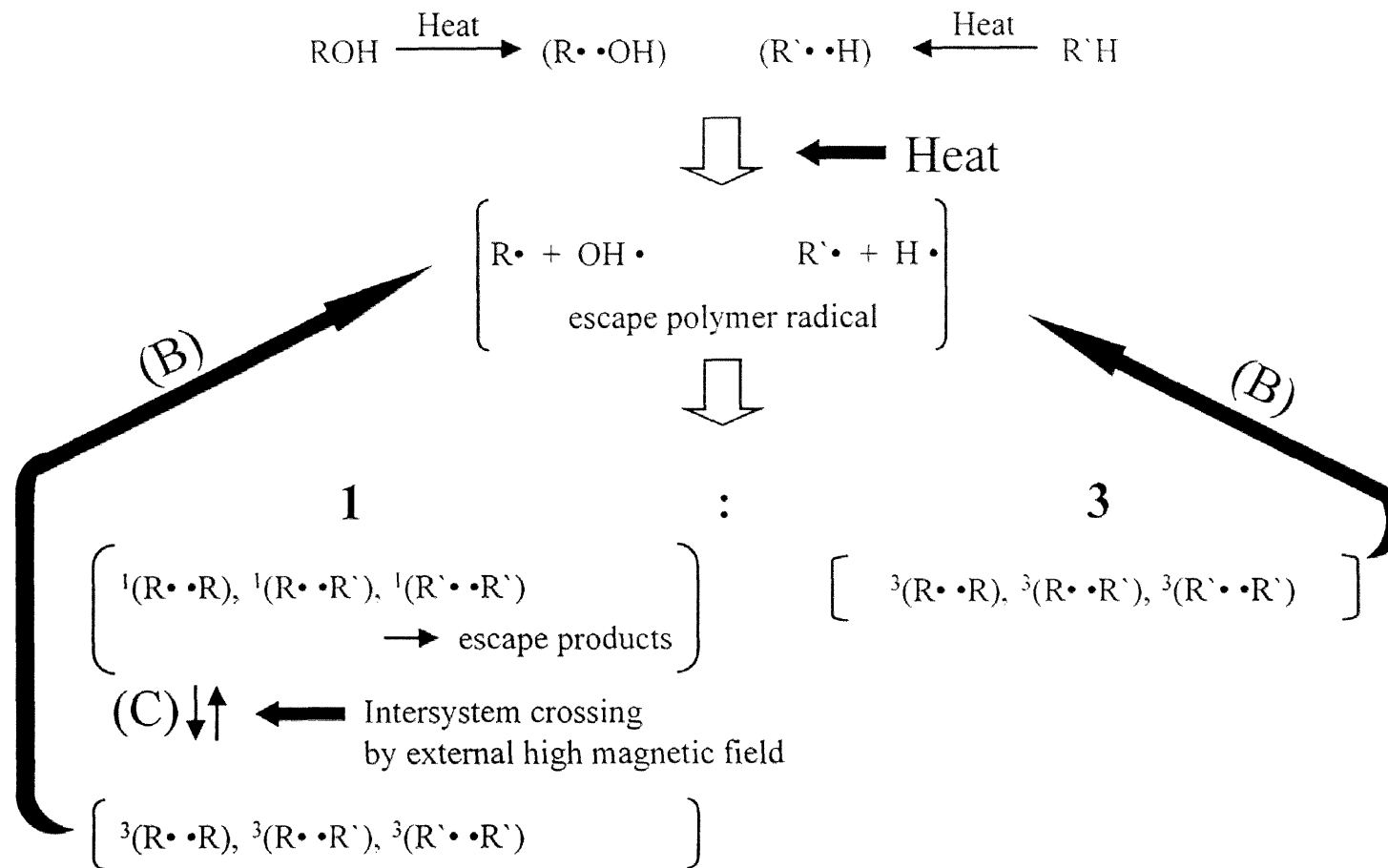


Fig.3-12 Intermolecular cross-linking mechanism in carbonization process of stabilized fibers under the imposition of high magnetic field.

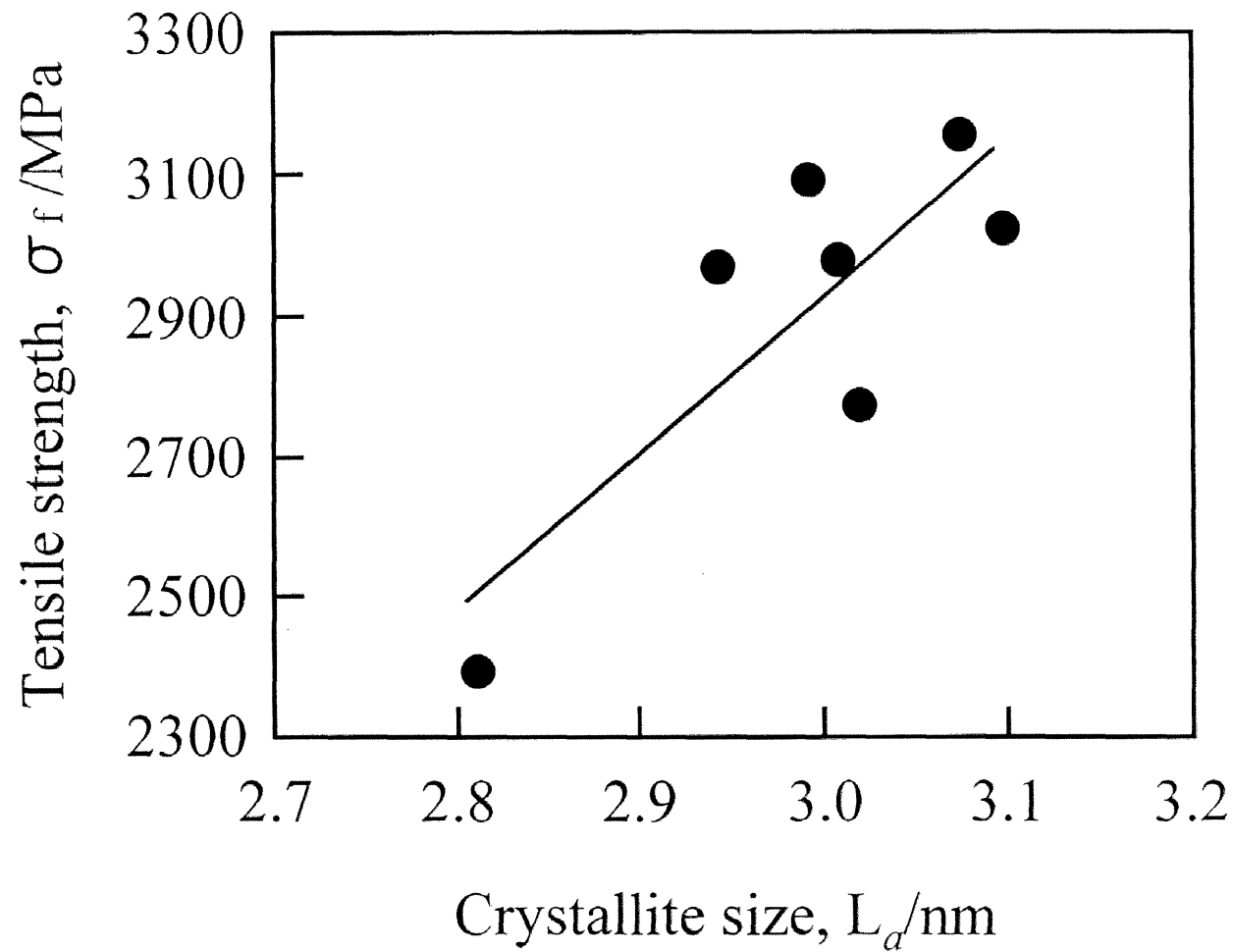


Fig. 3-13 Relationship between crystallite size L_a and tensile strength.

第4章 炭素化前期工程に及ぼす強磁場印加の効果

4.1 緒言

炭素化工程における磁場印加の効果を実験第2章と第3章で述べた。まず第2章では、短時間加熱においては、磁場の印加によって表面欠陥の発生が抑制され、引張強度が増加するが、長時間加熱では磁場印加の有無に関わらず表面欠陥が発生せず、磁場印加により引張強度が増加することがわかった。この理由について調べるために、第3章では、X線回折、ラマン分光を用いて繊維の結晶構造や組織に関するパラメーターを求め、諸物性値と引張強度との関係を調べた。その結果、磁場印加により結晶子サイズ L_c が増加したが、これが内部欠陥の減少につながり、引張強度を増大させることがわかった。また、磁場印加による結晶子サイズ L_c の増加機構を強磁場下でのラジカル対機構に基づいて定性的に説明した。

本章では、第3章の結果に基づいて炭素化工程での磁場印加の効果をもっと詳しく知るために炭素化の前期工程と後期工程にそれぞれ個別に磁場を印加してその効果を調査した。その上で、ラマン分光分析によって繊維の結晶構造に関するパラメーターを求めるとともに、橋かけ反応に関するラジカル対機構に基づいて炭素化の前期と後期での繊維強化機構を検討する。

4.2 実験方法

実験装置図を Fig.4-1 に示す。下部のコマに巻き付けた繊維を上部のコマへ巻き上げつつ下部のブレーカを利用して 12,000 本からなる一束の繊維に 8N の張

力を付加した。その際、反応管の上部から下部に 99.9999%の Ar ガスを微量流して雰囲気調節した。繊維の熱処理温度は 1773K、印加磁場は 0 と 5T とした。供試材としては安定化処理繊維 (A series) と安定化処理繊維を 673-773K で熱処理した高温焼成繊維 (B series) の 2 種類を用いた。なお、B series は炭素化工程での激しい化学反応による繊維の構造損を少なくするため、あらかじめ処理を施した繊維である。

引張試験は Fig.4-2 に示した様に、一本の炭素繊維を紙製のタブに接着し、タブ紙を電気抵抗カッタで焼き切って作製した引張試験用タブを約 0.29mm/min の変位速度の下、容量 1N の荷重を掛けつつ、変位を引張マイクロメーターヘッドを用いて検出・記録した。試験片のゲージ長さは 6mm で、各条件に 50 本の試験を行った。

ラマン分光分析は試料をガラス基盤に固定し、併進移動テーブルに設置した後、波長 514.5nm、レーザの出力パワー 1.5mW の入射ビームを繊維軸に平行に 5 秒間照射して行った。

4.3 実験結果と考察

得られた炭素繊維試料のラマンスペクトルの測定例を Fig.4-3 に、 1355cm^{-1} と 1580cm^{-1} のラマンピークの強度比の $R (=I_{1355}/I_{1580} = I_D/I_G)$ 値を Fig.4-4 に示す。通常、 1580cm^{-1} 付近のラマンピーク (G-line) は黒鉛構造の E_{2g} 振動モードに起因して単結晶黒鉛や HOPG (highly ordered pyrolytic graphite) に現われる¹⁻⁴⁾。不完全な黒鉛構造を示す炭素の場合は 1355cm^{-1} 付近のラマンピーク (D-line)²⁻⁹⁾ と 1620cm^{-1} 付近の shoulder ラマンピーク (D'-line)⁵⁻⁸⁾ が現れ、これらのピークは黒鉛の構造欠陥や構造不完全性および有限の結晶サイズにより変化する。ラマン

スペクトルはこれらのピークの合成として現われることから三つの曲線に分解して解析した。Fig.4-3 に示す D'-line の強度が A と B series とともに磁場ありの試料が磁場なしの試料より小さい強度を表す傾向にあり、磁場を印加したものはより規則的な構造を有していると考えられる。また、D-line 側の面積を G-line 側の面積で除して求めた強度比 R はラマン分光分析による炭素材料の構造解析のため使われている¹⁰⁾。Fig.4-4 での強度比 R の結果は A と B series とともに磁場を印加した方が印加しない方より小さい値を示しており、Fig.4-3 の D'-line の結果と同様に、磁場を印加したことにより規則的な構造となり、構造損が減少したことを意味している。

A と B series の繊維に炭素化工程を施した繊維の引張強度を Fig.4-5 に示す。A series の場合、磁場を印加しない試料が 3990MPa を示すのに対し、5T を印加した試料は 4320MPa で、330MPa 程高い値を示した。一方、B series の場合は、磁場を印加しない試料が 4110MPa で、5T を印加した試料の 3330MPa より 780MPa 程高い値を示した。そして、磁場印加をしてない A と B series の試料を比較すると、B series の引張強度が 120MPa 程高くなった。また、A series への磁場の印加の効果は B series の 673-773K での熱処理と同様、構造損を少なくする効果があったものと考えられる。以上のことから、磁場の印加は 873K 以下の炭素化工程で炭素繊維の構造損の生成を抑制する効果として現われることがわかった。

結晶子サイズ L_a は R 値と密接な関係があり^{1-3, 6)}、実験式である $L_a = 43.5 / R$ [Å]式を用いて R 値から L_a を求めることができる¹⁰⁻¹²⁾。磁場ありと磁場なしで熱処理した A と B series の R 値に関して実験式を用いて求めた結晶子サイズ L_a を Fig.4-6 に示す。A と B series とともに磁場を印加した方が無磁場試料より小さい R 値を示しており、磁場の印加が炭素繊維の面内結晶構造の改善につながったと考えられる。Fig.4-7 に引張強度と結晶子サイズ L_a との関係を示す。安定化

繊維から作製した A series の場合は第 3 章の Fig.3-13 の結果と同様に引張強度が結晶子サイズの増加とともに上昇するが、炭素化工程の構造損を少なくするために 673-773K で熱処理した B series の場合は逆傾向を示した。この結果については、現時点では説明できない。

ここでも、第 3 章で導入した磁場中のラジカル対機構によって結晶子サイズ L_a の増加を理論的に説明することができる。つまり、Fig.4-6 に示した結晶子サイズ L_a の増加は橋かけ反応が磁場によってより規則的なグラファイト層面構造となった結果と見ることができる。

4.4 結論

PAN 系炭素繊維の引張強度の向上を目的として、PAN 系炭素繊維の炭素化の前期工程と後期工程に磁場を印加し、炭素繊維の引張強度に及ぼす磁場印加の影響を引張試験とラマン分光を使って調べた。その結果、炭素化前期工程での磁場印加は炭素繊維の強度を増加させるが、後期工程での磁場印加は繊維強度を低下させることがわかった。

文献

- 1) R. J. Nemanich and S. A. Solin: Phys. Rev. B, **20** (1979), 392.
- 2) F. Tuinstra and J. Koenig: J. Chem. Phys., **53** (1970), 1126.
- 3) F. Tuinstra and J. Koenig: J. Compos. Mater., **4** (1970), 492.
- 4) M. Nakamizo, R. Kammereck and P. L. Walker: Carbon, **12** (1974), 259.
- 5) R. Tsu, J. H. Gonzalez and C. I. Hernandez: Solid State Commun., **27** (1978), 507.
- 6) T. C. Chieu, M. S. Dresselhaus and M. Endo: Phys. Rev. B, **26** (1982), 5867.

- 7) T. P. Menarch, R. P. Cooney and R. A. Johnson: Carbon, **22** (1984), 39.
- 8) G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani: Carbon, **26** (1988), 565.
- 9) E. Fitzer, E. Gantner, F. Rozploch and D. Steiner: High Temp. High Press, **19** (1987), 537.
- 10) 遠藤守信、袴田憲司、金燦、宮澤徳夫、笠井利幸: 炭素, **No.183** (1998), 156.
- 11) D. S. Knight and W. B. White: J. Mater. Res., **4** (1989), 385.
- 12) T. Gruber, T. W. Zerda and M. Gerspacher: Carbon, **32** (1994), 1377.

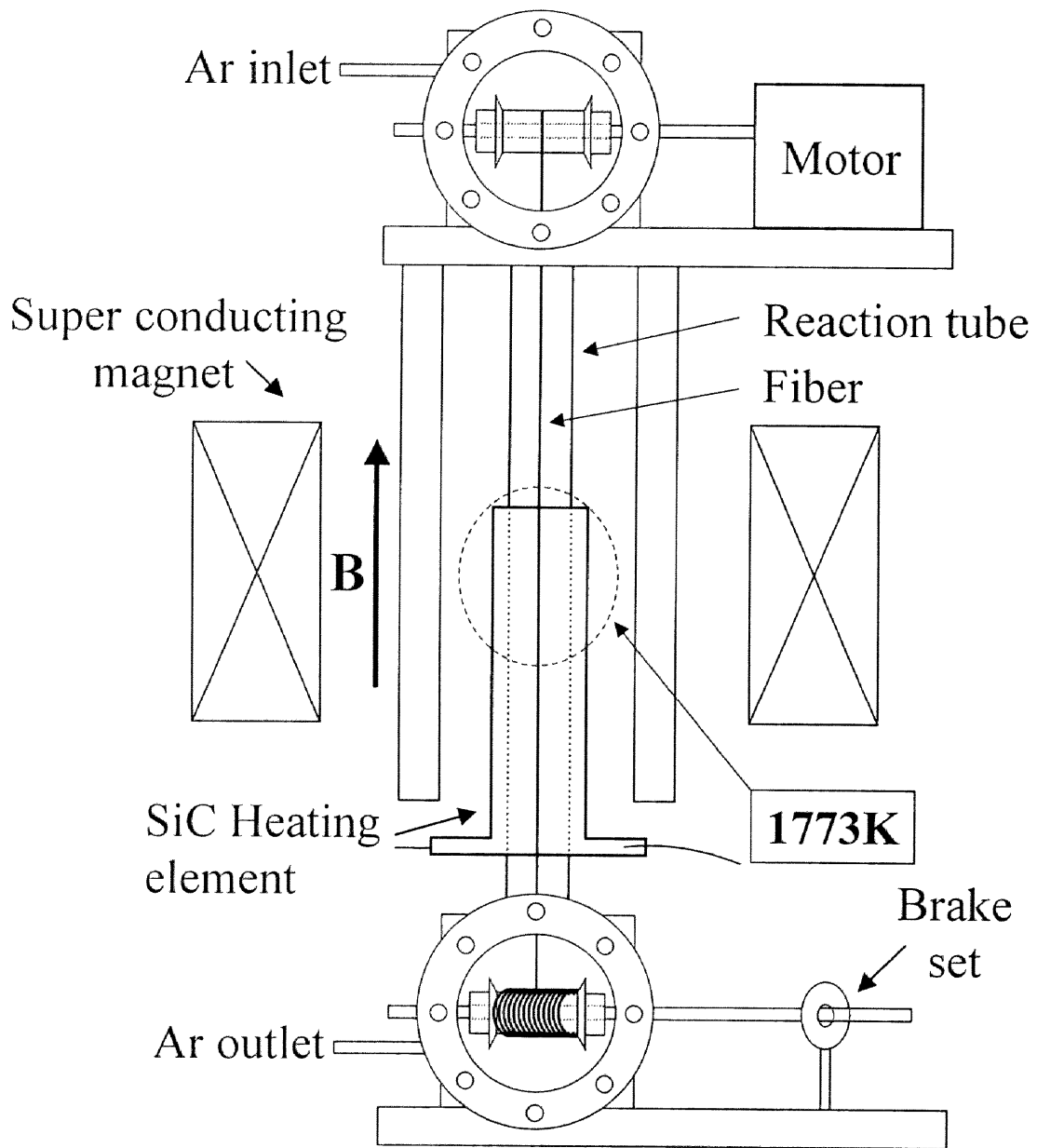


Fig.4-1 Schematic view of experimental apparatus and fibers setting configuration in carbonization process.

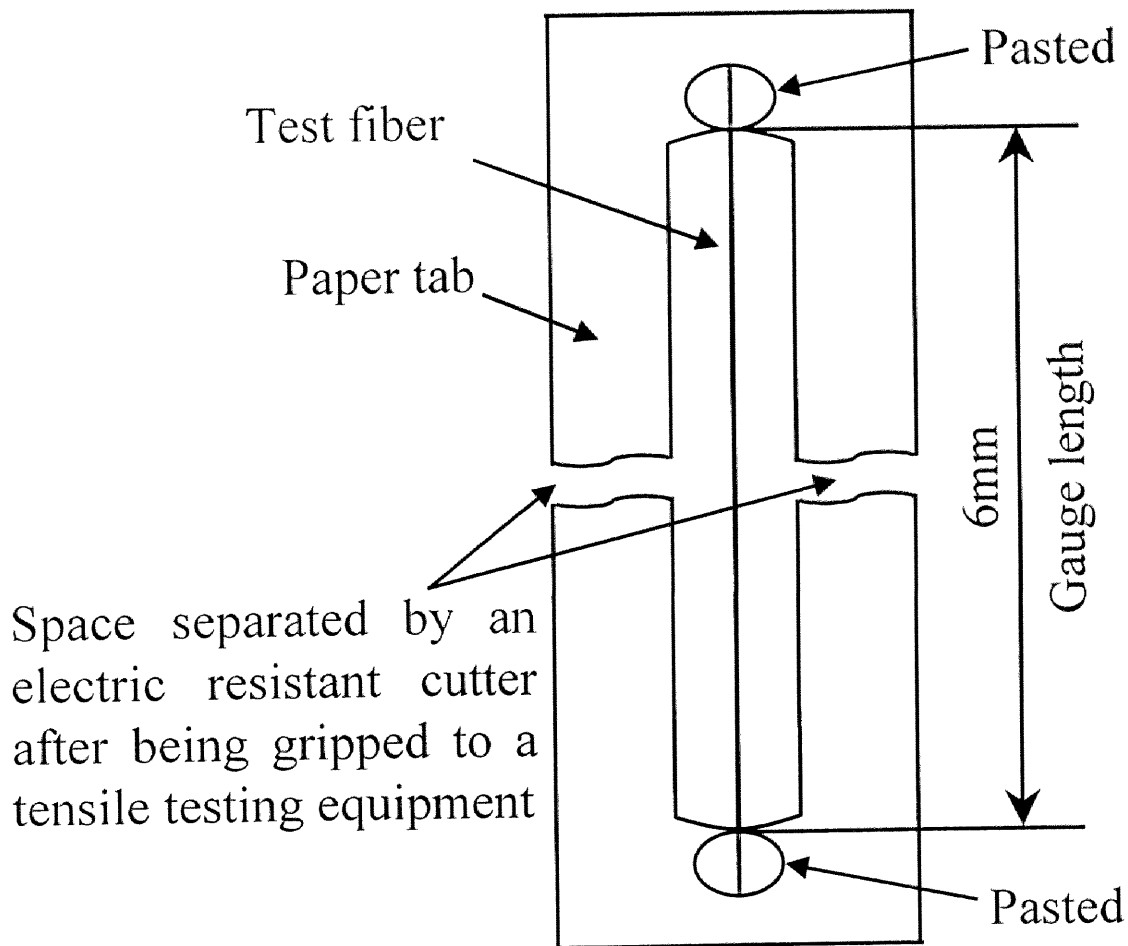


Fig.4-2 Setting configuration of testing tab for a single-fiber filament tensile test.

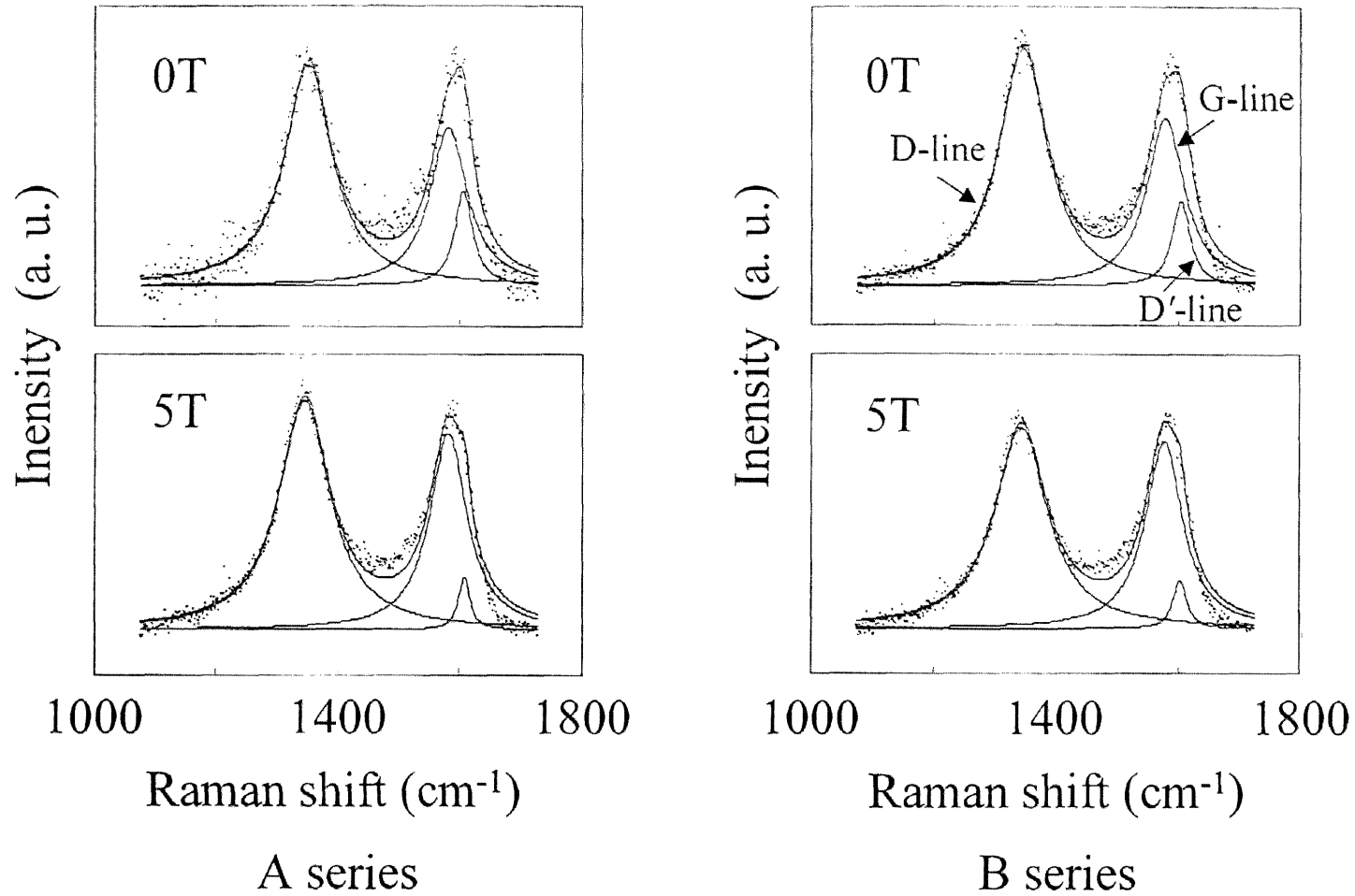


Fig.4-3 First-order Raman spectra for A and B series.

A: Oxidized fibers

B: Heat treated fibers in 673~773K after oxidization

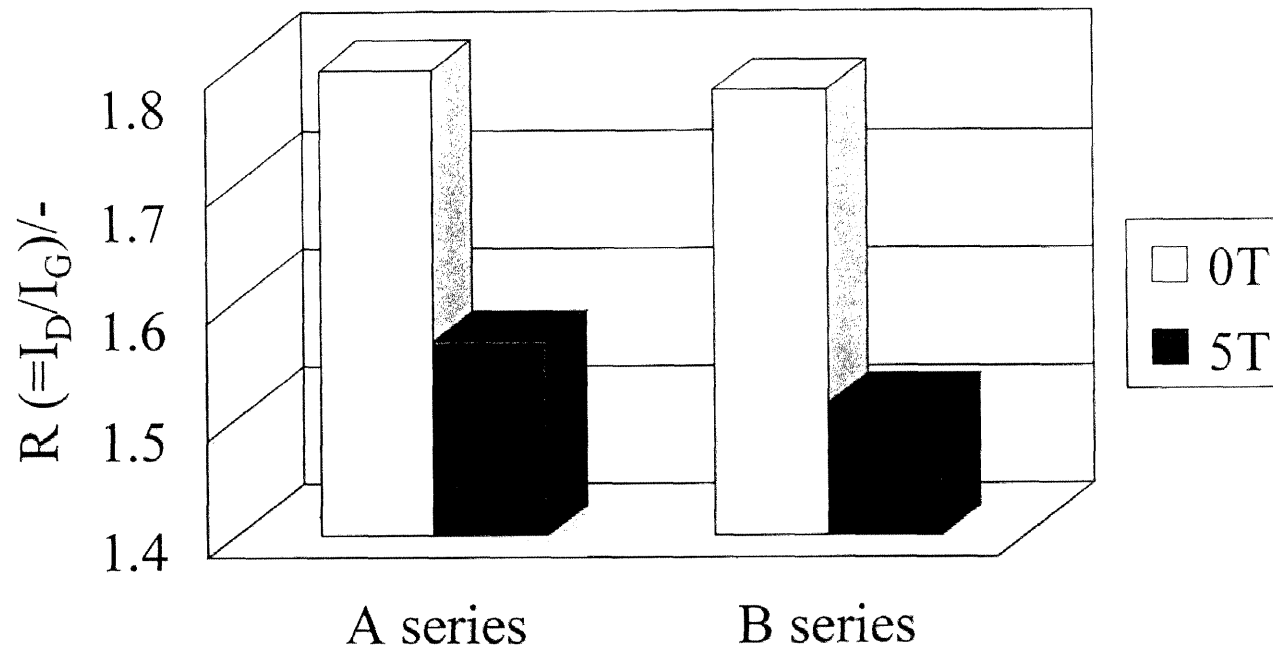


Fig. 4-4 $R (=I_D/I_G)$ intensity ratio of Raman spectra of A and B series.

A: Oxidized fibers

B: Heat treated fibers in 673~773K after oxidization

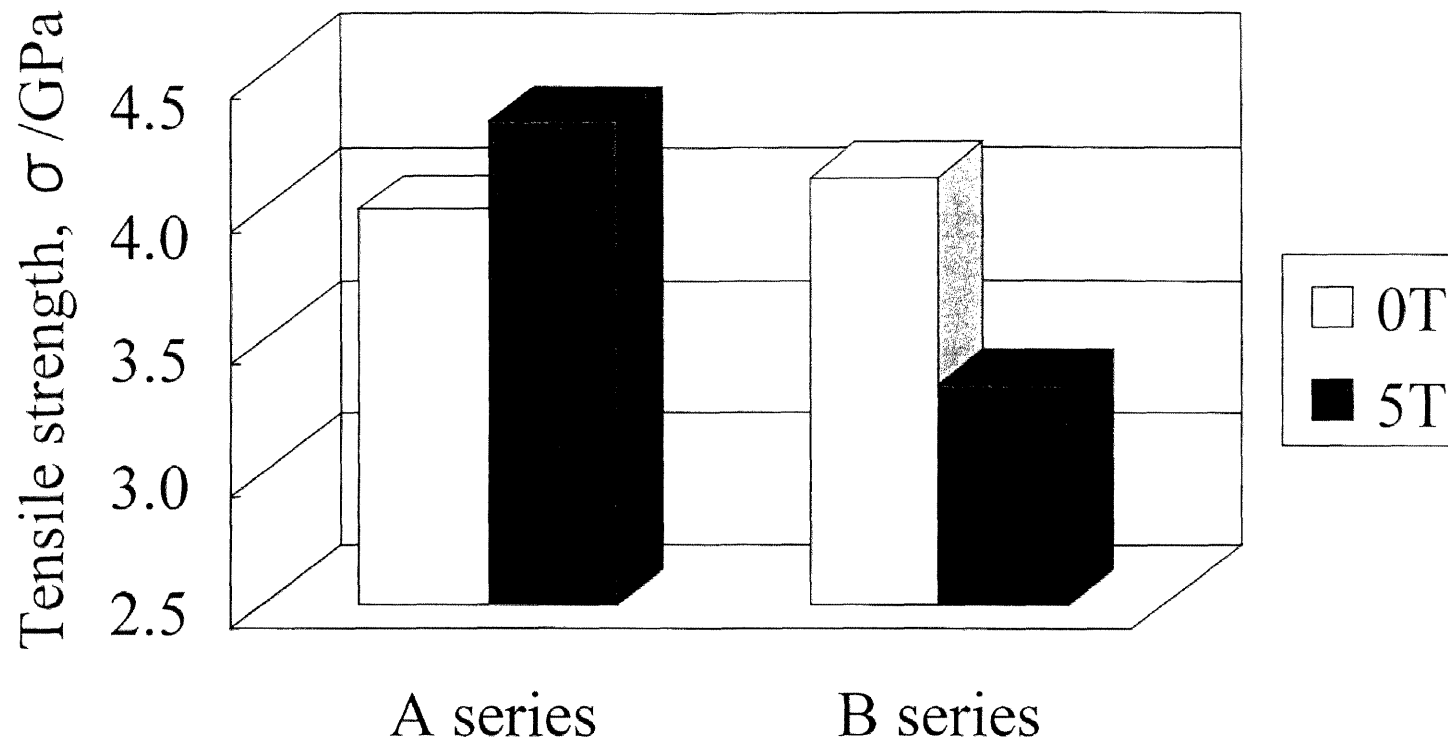


Fig. 4-5 Average tensile strength of A and B series.

A: Oxidized fibers

B: Heat treated fibers in 673~773K after oxidization

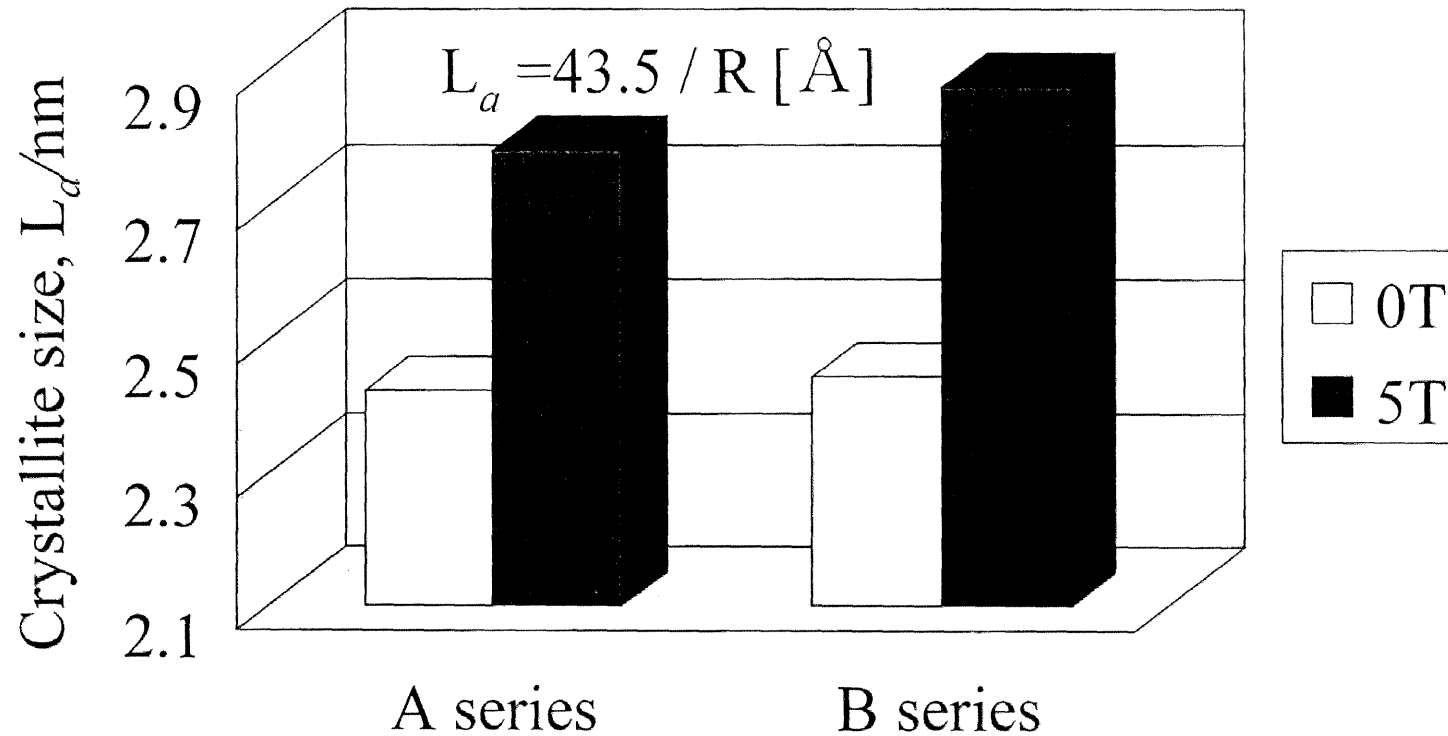


Fig. 4-6 Crystallite size L_a of A and B series.

A: Oxidized fibers

B: Heat treated fibers in 673 ~ 773K after oxidization

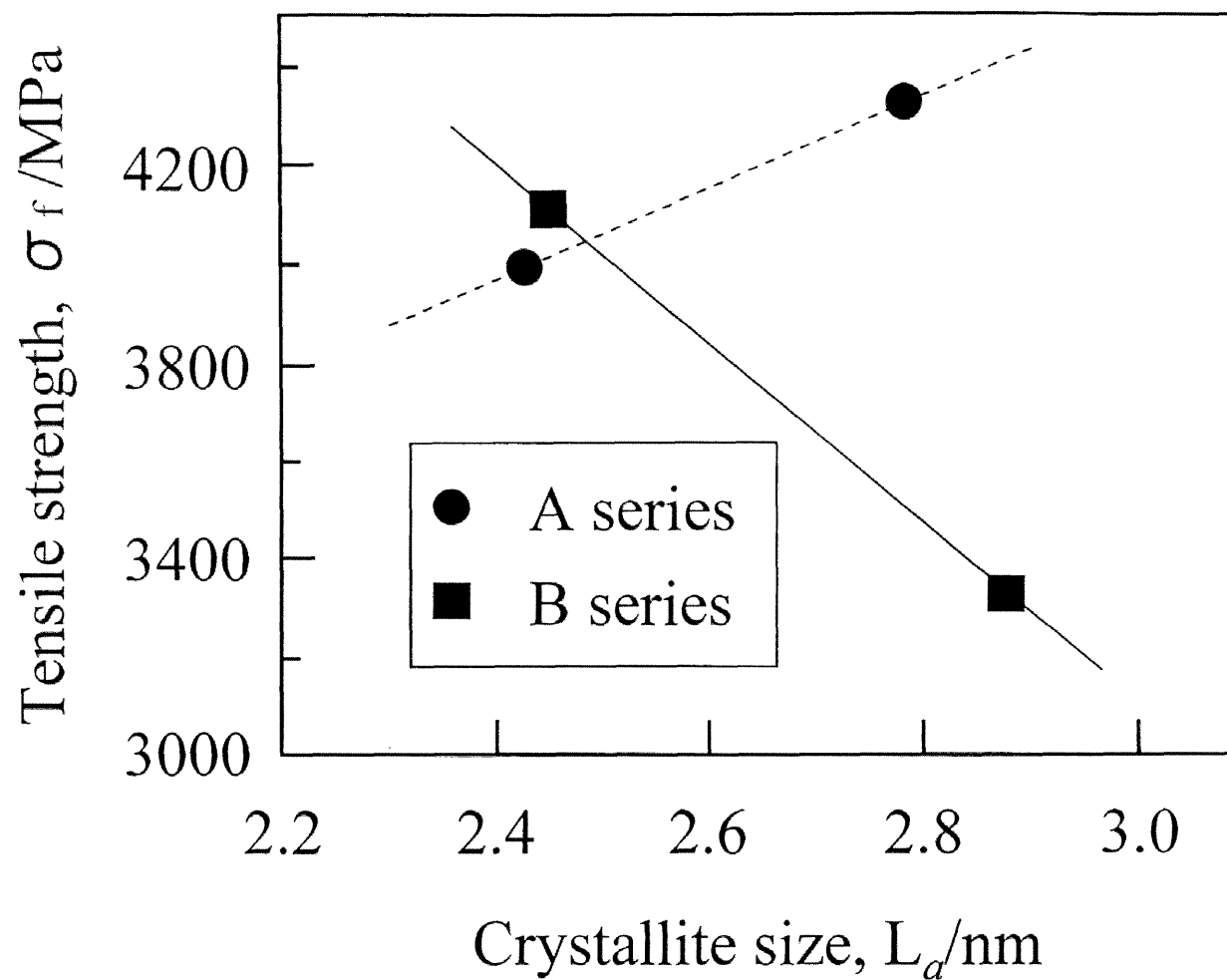


Fig. 4-7 Relationship between crystallite size L_a and tensile strength.

第 5 章 総括

本研究は、炭素繊維製造工程に生ずる多くの化学反応を制御し、繊維構造を改善するとともに欠陥発生を抑制して炭素繊維の機械的な特性を向上させるプロセスの開発に関するものである。ここでは、強磁場印加がもたらす繊維製造工程の“化学反応制御機能”に注目し、化学反応が繊維内部構造に大きく関わる炭素化工程での強磁場印加を行った。そして、新しい炭素繊維製造プロセスの開発において不可欠な知見を引張試験、ラマン分光分析、X 線回折および理論的考察を通して明らかにする事に勤めた。本論文の各章の内容は以下のように要約できる。

第 1 章では、PAN 系炭素繊維の開発の背景および歴史に触れるとともに、PAN 系炭素繊維の製造工程と理論強度について概説した。次に PAN 系炭素繊維の熱処理工程における化学反応の制御に関する理論および原理を説明した上で、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、炭素化工程での強磁場印加が炭素繊維の引張強度に及ぼす影響に着目し、異なる実験条件から得られた炭素繊維を用いて強磁場印加の効果を調査した。短時間の熱処理を施した繊維と長時間の熱処理を施した繊維のいずれも、磁場を印加した方が無印加より約 14%高い引張強度を示した。ワイブル統計解析と SEM 観察の結果、短時間熱処理した繊維は磁場無印加の時、表面欠陥が発生し、全体的な繊維強度が低下した。同じ熱処理条件において磁場を印加した場合、表面欠陥の発生が抑制され、一方、長時間熱処理した繊維は磁場の有無にかかわらず表面欠陥は発生していないにもかかわらず、磁場印加によって引張強度が増加した。このような結果から強磁場の印加は繊維表面欠陥の生成を抑制し、繊維強度を増加させる機能を有することが明らかとなった。

第3章では、“強磁場印加によるPAN系炭素繊維の強化機構”に注目し、印加磁場強度を変えて作製した繊維のラマン分光分析、X線回折を行うとともに、第2章で得られた表面欠陥抑制による強度増加以外の磁場印加の効果を調査した。0Tと12Tの間の印加磁場下で作製した炭素繊維の引張強度は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た。また、磁場印加による繊維強度の増加率は15.8-31.8%であった。磁場印加によってこのように引張強度が増加するメカニズムを説明するために“磁場中のラジカル対機構”を導入した。PAN繊維製造工程に強磁場を印加すると、熱処理工程で生ずるラジカルによる橋かけ反応を制御して、結晶子パラメーター L_c の増加をもたらし、これによって繊維の引張強度が向上することを明らかにした。

第4章では、第3章で得られた強磁場印加による引張強度の増加機構をさらに明確にするために、炭素化工程の二つの熱処理工程に強磁場を印加して、各々の工程における磁場印加の効果を調査した。作製した繊維を用いてラマン分光分析した結果、第3章で得られた知見と同様に、炭素化の前期工程では強磁場印加が結晶子パラメーター L_c の増加をもたらし、炭素繊維の強度を増加させるが、後期工程での磁場印加は繊維強度を低下させることを示した。

以上、本研究では炭素繊維製造工程に生ずる“化学反応制御機能”の効果を、理論と実験の両面を通して調査して、強磁場印加による炭素繊維強化機構を明らかにした。本研究の成果は、強磁場を印加する炭素繊維製造プロセスの理論の構築、開発および普及に大きく寄与できるものと考えられる。

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始、適切な御指導と御鞭撻を賜りました名古屋大学教授、浅井滋生先生に深甚なる謝意を表します。そして、本論文の作成にあたり、有益な御助言と御鞭撻を賜りました名古屋大学、平野真一教授、田川哲哉助教授に深く感謝申し上げます。また、本研究の遂行にあたり、有益な御助言と御鞭撻を賜りました帝京科学大学、堂山昌男教授、山田恵彦教授、元東邦テナックス株式会社部長、小川博靖さん、広島大学、谷本能文教授に深く感謝申し上げます。また、岩井一彦助教授には留學生活に対する御指導を、佐々健介助手には実験実施に対する御助力を頂いたことを、ここに記し、深く御礼申し上げます。さらに長期間にわたって研究全般をご援助下さいました名古屋大学大学院工学研究科材料プロセス設計工学講座の職員および学生の方々に深く感謝いたします。

最後に、私をここまで育てて下さった両親、そして結婚してこれまでいつも研究で帰りが遅くて寂しい思いをさせた妻・呉美京と愛娘・珉智をはじめ、応援してくれた全ての家族・親族に心から感謝いたします。

本研究に関する研究業績

1) 学術論文

番号	論文題目	発表雑誌等の名称	著者	関連する章
1	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	炭素 No.200(2001), pp.255-260	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	第 3 章
2	Application of a high magnetic field in carbonization process to increase the strength of carbon fibers	Carbon <accepted to>	M. G. Sung K. Sassa T. Tagawa T. Miyata H. Ogawa M. Doyama S. Yamada S. Asai	第 2 章
3	Imposition of a high magnetic field on the first stage in a carbonization process for producing carbon fibers	Mater. Trans. JIM <submitted to>	M. G. Sung K. Sassa H. Ogawa Y. Tanimoto S. Asai	第 4 章

2) Proceedings

番号	論文題目	発表雑誌等の名称	著者	関連する章
1	炭素繊維の強度に及ぼす強磁場印加の効果	Proceedings of the Fourth Meeting of Symposium on New MAGNETO-SCIENCE, pp.89-95. 13-15 Nov. (2000) Omiya.	成 炆圭 伊藤実和子 佐々健介 浅井滋生	第 2 章
2	Strengthening of carbon fibers in a production process with imposition of a high magnetic field	PRICM4 (Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing)	M. G. Sung K. Sassa S. Asai	第 2 章

3) 特集

番号	論文題目	発表雑誌等の名称	著者	関連する章
1	強磁場印加による炭素繊維の高強度化の機構	まてりあ Vol.40, No.6(2001) pp.568-572.	成 熒圭 佐々健介 浅井滋生	第 2 章
2	強磁場印加による炭素繊維の高強度化	新材料 2001, pp.344-346 東レリサーチセンター	成 熒圭 浅井滋生	第 2 章

4) 学会発表

番号	論文題目	発表雑誌等の名称	著者	関連する章
1	炭素繊維炭素化過程における強磁場印加の効果	材料とプロセス (日本鉄鋼協会講演論文集) 13(2000), p144.	成 熒圭 佐々健介 浅井滋生 小川博靖 堂山昌男 山田恵彦	第 2 章
2	炭素繊維の強度に及ぼす炭素化過程における強磁場印加の効果	材料とプロセス (日本鉄鋼協会講演論文集) 13(2000), p915.	成 熒圭 佐々健介 田川哲哉 浅井滋生 小川博靖 堂山昌男 山田恵彦	第 2 章
3	炭素化過程における強磁場印加による炭素繊維の強化	材料とプロセス (日本鉄鋼協会講演論文集) 14(2001), p184.	成 熒圭 佐々健介 浅井滋生 小川博靖	第 3 章
4	PAN 系炭素繊維の炭素化過程における強磁場印加による強化	日本金属学会講演概要 第 129 回 (2001), p434.	成 熒圭 佐々健介 浅井滋生 小川博靖	第 4 章