

氏名	鈴 木 孝 和
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成9年3月14日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和52年3月 東北大学大学院工学研究科金属加工学専攻前期課程修了
学位論文題目	ピッチ系炭素繊維へのアルミニウムのMOCVDに関する研究
論文審査委員	東北大学教授 八田 有尹 東北大学教授 平井 敏雄 東北大学教授 花田 修治

論 文 内 容 要 旨

はじめに

炭素繊維との複合化によって、アルミニウムの強度およびその他機能の向上と用途拡大を図る試みが以前よりなされているが、その設計・作製のための指針はまだ十分に得られていない。その大きな理由は、炭素繊維とアルミニウムとの相互作用（反応）や炭素繊維の微細構造とアルミニウムの析出状態との相互関連の研究が十分に行われてこなかったからである。しかし、薄膜形成技術が著しく進歩するとともに、多種多様の構造と物性を持つ炭素繊維が次々に開発されつつある現状から、この方面の研究はこれから一層重要となってくるであろう。

本研究においては、MOCVD法により作製した種々のピッチ系炭素繊維／アルミニウム複合体の力学的強度について解析的評価を行うとともに、熱処理後の強度に及ぼすアルミニウムと炭素繊維との界面における反応およびその炭素繊維の微細構造の影響について検討した。このような実験および考察から、炭素繊維／アルミニウム複合体の性能向上のためには、炭素繊維の微細構造制御が有用であることが明らかになった。

第1章 緒 論

本章では、先進複合材料の設計において構成素材の微細構造制御による高性能化・機能化を図ることの必要性とその背景について述べ、本研究で扱う炭素繊維／アルミニウム複合体の作製と強度向上における界面微細構造制御の意義を明らかにしている。また、アルミニウムの析出に用いられている種々の方法とそれらの特徴、問題点を整理・検討し、炭素繊維／アルミニウム複合体の作製に気相法を用いることの意義を明らかにしている。また、各種炭素繊維の開発の歴史とそれらの特性について述べるとともに、本研究の位置付けをさらに明確にするために、これまでなされてきた炭素繊維強化アルミニウムに関する基礎研究の歴史、現在の研究状況、ならびに将来の展望などについて言及した。

第2章 実験装置ならびに解析方法

本章では、炭素繊維へのアルミニウムの析出に用いたMOCVD装置およびその特性のほか、析出原料とその熱分解反応、析出したアルミニウムの物理的・化学的評価に用いた各種分析法について述べた。すなわち、単繊維および繊維／アルミニウム複合体の引張り強度試験とその結果のワイブル解析、ヤング率、比重、熱膨張率の測定、およびX線、電子線による繊維と析出アルミニウムの構造解析、オージェ電子分光、X線光電子分光による元素・化合物分析、ガスクロマトグラフィーその他ガス分析法について、それぞれの特徴を示しながら記述した。

第3章 アルミニウムの析出条件

本章では、MOCVD法によるトリイソブチルアルミニウム (TIBA) からのアルミニウムの析出形態に及ぼすTIBAの気化温度、アルミニウムの析出温度、析出圧力の影響のほか、析出速度に及ぼすキャリアーガス (アルゴン、ヘリウム) とその流量の影響などについて考察を行った。

すなわち、TIBAの気化温度としては333~363Kが望ましく、また、アルミニウムを広範囲にわたって析出させるためには気化温度を沸点近くに設定することが必要であることを指摘した。また、アルミニウムの析出は580K以上では拡散律速となり、それ以下の温度では化学反応律速となることを明らかにした。さらに、この反応律速過程におけるアルミニウム析出の活性化エネルギーは95kJ/molと得られ、この値はTIBAのアルミニウム-イソブチル基間結合エネルギーに対応するものであることを確認した。

化学反応律速による析出においては、アルミニウムの粒径は析出温度が高いほど小さく、析出圧力は析出速度にほとんど影響しない。また、粒径に及ぼすキャリアーガス流量の影響はきわめて小さい。他方、拡散律速による析出においては、アルミニウムの粒径は一般に小さく、その析出温度依存性も小さいが、粒径のキャリアーガス流量依存性は比較的大きく、流量が増加するとともに粒径は小さくなる。拡散律速となる析出温度では、キャリアーガスによって析出速度が異なることが見出され、その妥当性を明らかにした。キャリアーガス流量の増加は原料供給量を増加させるため、拡散律速では析出速度が大きくなるが、キャリアーガス中の不純物による影響も増大するという問題がある。以上の考察から、CVDによるアルミニウムの薄膜形成に適する条件を明らかにした。

第4章 析出アルミニウムの特性

本章では、アルミニウムの種々の異なる析出条件と、それにより得られるアルミニウムの化学的組成との関連性および析出アルミニウムの力学的特性、その他の物理的特性について明らかにした。600K以下の析出温度においては、アルミニウムは不純物のきわめて少ない多結晶として析出するが、それを超える温度では不純物の炭素が増加することを示した。析出圧力が大きくなると、アルミニウム中の炭素、酸素、水素が増加し、キャリアーガス流量の増大は、アルミニウム中の酸素を増加させることがわかった。析出温度573K、析出圧力1330Pa、キャリアーガス流量7 ml/sで析出させたアルミニウム箔には0.02質量%のカーバイド (Al_4C_3 換算) が存在する。このアルミニウム箔は数 μm 径の粒子からなっており、その比重は2.35であった。アルミニウムの硬さは一般アルミニウム合金の冷間加工材に匹敵し、その最大引張り強度は70MPaと純アルミニウムの47MPaより高く、密度95%のアルミニウム焼結体の強度と同程度である。また、最大破断伸びは3%であり、純アルミニウムの冷間加工材の値に匹敵する。また、格子定数は純アルミニウムの値にきわめて近いものであった。

第5章 析出条件と炭素繊維/アルミニウム複合体の引張り強度の関係

アルミニウムとP-55ピッチ系炭素繊維との複合体の引張り強度に及ぼすアルミニウムの析出温度、析出圧力、キャリアーガスの種類およびその流量の影響について明らかにするとともに、複合体の内部応力を算出し、実験結果との比較を行った。

反応律速の温度領域 (580K以下) で析出させたアルミニウムの複合体では、その室温での引張り強度は析出温度の上昇とともに増加した。これは、アルミニウムの被覆によって繊維の軸方向および円周方向に、より大きな圧縮応力が働くことによると考えられる。炭素繊維のワイブル係数に比べてアルミニウム被覆後のワイブル係数が増加する傾向が見られたが、この理由として、炭素繊維表面に存在する微小欠陥がアルミニウムの析出によって埋められ、強度のばらつきが小さくなったことが挙げられる。また、複合体の引張り強度は析出圧力によってほとんど変化しないが、キャリアーガス流量による変化は認められた。

P-55ピッチ系炭素繊維束/アルミニウム複合体ワイヤーを通电加熱CVDにより作製し、その引張り強度を解析した。強度保持率は40~60%と得られ、ホットプレス法や溶浸法により作製した複合体の強度保持率に匹敵する。通电加熱CVDはホットプレス法や溶浸法とは異なり、繊維含有率の高い複合体が作製でき、また、繊維含有率が低い場合でも比較的高い強度保持率の複合体が得られることを指摘した。

第6章 複合体の引張り強度に及ぼす炭素繊維の特性の影響

研究対象としたピッチ系炭素繊維の種々の微細構造，黒鉛層間距離： d_{002} ，結晶子径： L_c （002）などのX線構造因子について明らかにするとともに，SEM観察により，ピッチ系炭素繊維は黒鉛結晶子の炭素六角網平面が繊維方向に対して放射状に分布するラジアル構造，同心円を描いて分布するオニオン構造，およびランダム構造を持つものに分類できることを確認した。

続いて，構造およびヤング率など特性の異なる炭素繊維にアルミニウムを被覆した試料の引張り強度について考察を行った。比較のために，アルミニウムを被覆する前の繊維およびアルミニウムを除去した後の繊維の引張り試験の結果についても考察した。特に，引張り強度に及ぼす炭素繊維の微細構造およびヤング率の影響について詳細に検討するとともに，これに関連する炭素繊維／アルミニウム界面のTEM観察，カーバイドの同定，および各種炭素繊維とアルミニウムとの適合性について考察を行った。

熱処理後の複合体の引張り破断荷重はランダム構造を持つ炭素繊維では，熱処理前より増加するが，ラジアル構造の繊維では減少する傾向が見られた。他方，オニオン構造を持つ炭素繊維はランダム構造のものに比べて高い引張り破断荷重を示した。アルミニウム除去後の繊維の破断荷重は，繊維のヤング率が400GPaを超えると次第に減少する。P-55繊維／アルミニウム複合体中に存在するカーバイド濃度は約200ppmであり，PAN系炭素繊維／アルミニウム複合体と比べて1/10程度であった。

熱処理したP-55／アルミニウム複合体の粉末法によるXRDの結果から， Al_4C_3 ， Al_2O_3 ， Al_4O_4C の存在が示唆された。熱処理後の各複合体界面近傍のTEM観察により，ランダム構造およびラジアル構造を持つ繊維では，界面にコントラストの強い帯状の層が見い出された。その厚さは繊維のヤング率の増加とともに減少する傾向が認められた。しかし，オニオン構造を持つ繊維の複合体においては帯状の部分はほとんど見られなかった。また，ヤング率の高いランダムおよびラジアル構造の繊維／アルミニウム界面の繊維側には，局所的なノッチが存在し，繊維との反応が起こっている可能性が示された。これらの知見に基づいて炭素繊維に対するアルミニウムの適合性について考察した結果，炭素繊維強化アルミニウム複合体の性能向上には微細構造としてオニオン構造を有するピッチ系炭素繊維を選択することが望ましいことを明らかにした。

第7章 総括

第6章までの成果をまとめて総括とした。

審査結果の要旨

炭素繊維強化 Al 複合体は軽量高強度材料として有望であるが、その作製においては炭素繊維に対する Al のぬれ性や反応性などが問題となっている。本研究では、Al をトリイソブチルアルミニウム (TIBA) を原料としてピッチ系炭素繊維に析出させたときの形態と析出条件との関係、複合体の引張り強度に及ぼす繊維/Al 界面におけるカーバイドの生成、繊維の高次構造の影響などについて検討し、ピッチ系炭素繊維/Al 複合体の高性能化への指針を明らかにしたものである。本論文はこれらの成果をまとめたもので全編 7 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、本研究の目的、意義、背景などについて述べている。

第 2 章では、本研究に用いた MOCVD 装置とその特性、複合体の構造解析と元素分析、引張り強度、ヤング率、比重、硬さ、熱膨張率の測定法などについて述べている。

第 3 章では、TIBA からの Al の析出形態に及ぼす TIBA の気化温度、析出圧力、析出温度、キャリアーガス流量の影響について明らかにしている。化学反応律速 (580K 以下) による析出では、Al の粒径は高温ほど小さく、拡散律速では粒径は一般に小さく、キャリアーガス流量の減少とともに増大することなどから、複合化に適する Al の析出条件を導いている。

第 4 章では、析出 Al 箔の化学的組成、比重、硬さ、引張り強度、ヤング率について明らかにしている。580K 以下では、不純物の少ない多結晶 Al が析出するが、それ以上ではカーバイドやアルミナが不純物として生成することを指摘している。

第 5 章では、P-55 ピッチ系繊維/Al 複合体の引張り強度に及ぼす Al の析出条件の影響について検討している。反応律速となる析出温度で作製した複合体の引張り強度は析出温度の上昇とともに増加し、これが Al 被覆による繊維軸および円周方向に働く圧縮応力の増加によるものであることを実証している。また、通電加熱 CVD により作製した P-55 繊維束/Al 複合体ワイヤーの引張り強度を測定し、ホットプレスや溶浸法に匹敵する強度保持率が得られることを指摘している。

第 6 章では、熱処理前後の複合体の引張り強度に及ぼす黒鉛結晶子の配向性の影響について検討を行い、ランダム構造を持つ繊維では加熱により強度は増加するが、ラジアル構造の繊維では減少すること、オニオン構造はランダム構造より高い強度を示すことを実証している。これより、Al との複合化にはオニオン構造のピッチ系繊維が最適であることを明らかにしている。

第 7 章は総括である。

以上要するに、本論文は炭素繊維との複合化に適するアルミニウムの CVD 条件と炭素繊維の配向構造との関連性を明らかにしている。これらの成果は繊維強化アルミニウムの作製への指針となるものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。