

炭素繊維の TiC コーティング

勝木 宏 昭*・川原 博 幸*
江頭 誠*・川角 正 八*

Titanium Carbide Coatings on Carbon Fiber

by

Hiroaki KATSUKI, Hiroyuki KAWAHARA, Makoto EGASHIRA
and Shohachi KAWASUMI

Abstract

TiC coating of carbon fiber is one of the method to improve bonding and wetting of the fiber to metal materials like Al. In the present work, chemical vapor deposition of TiC on high strength carbon fibers (360 kg/mm²) tows, was examined by the reaction of TiCl₄ and CH₄ or of TiCl₄ and carbon fiber itself at 1000–1050°C. The reactant gas was diluted with H₂ or N₂. The electric furnace used was horizontal or vertical.

In the case of the deposition by the TiCl₄—CH₄—H₂ system, very rough TiC coatings of 2–3 μm in thickness were formed on the outer fibers of the tow, though the deposition was very sparse on the inner fibers. However, the adhesive property of the coating to the carbon fiber was very poor, and some interfacial cracks were observed between the fiber and the coating. Tensile strength of the fiber decreased to 260–300 kg/mm² after coating treatment. In case of the reaction of TiCl₄ and carbon fiber itself in a hydrogen carrier, on the other hand, relatively smooth coatings were obtained throughout the fibers tow, and there were no interfacial cracks. However, tensile strength markedly decreased to 80–120 kg/mm² because of the reaction of carbon fiber itself. Use of nitrogen carrier in place of hydrogen resulted less formation of the TiC coatings.

1. 緒 言

炭素繊維はセラミックスや金属繊維に比べて高強度、高弾性であること、軽量であること、安価であることまた種類が多く選択の幅が広いことなどからプラスチックや金属の強化繊維として注目されている材料である¹⁾。

炭素繊維強化金属 (CFRM; 炭素繊維 Carbon Fiber を以下 CF と略す) は、一般に比強度、比弾性率、耐熱性などに優れたものが得られることが期待されるために、これまでに多くの研究が行われてき

た^{2)~5)}。軽量高強度を目的とした CFRM の金属には、Al が注目されているが CF と Al はあまり濡れ性がなく、約 1000°C 以上でようやく濡れ角が複合材料成形に容易な 90° 以下となる。しかし、このような高温でなくても長時間の保持によって Al の融点 (660°C) 以下の 500°C 程度から急激な強度劣化が起ると言われている^{6)~7)}。これは界面に Al₄C₃ が生じるためであると考えられている。このように CF は Al に対して濡れが悪い割には反応性が高く、劣化が起りやすいので、濡れ性の向上と Al₄C₃ 生成防止を目的とした CF に対する

昭和60年9月30日受理

*材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

種々の表面処理法が検討され、電気メッキ法、無電解メッキ法、化学蒸着 (CVD) 法などが報告されている^{9)~12)}。このような表面処理では被覆材として、金属、炭化物、硼化物などがあるが、マトリックスを Al またはその合金とした場合には、Ti, TiC, TiB₂, TiN, SiC などが効果があるとされている^{13)~15)}。しかしながら、これらの被覆材を用いた場合の反応条件や被覆材あるいは複合体の特性など、まだ明らかでない点が多い。

したがって、本研究では CVD 法による CF 表面への TiC の析出条件、ならびに析出後の CF の特性についての基礎的知見を得るために実験を行った。

2. 実 験

CF には東レ製トレカ T-300 を用いた。この CF は PAN 系の高強度タイプであり、一束が 3000 本の素繊維よりなっており、CF 1 本の平均直径は約 7 μm で、引張強度、弾性率はそれぞれ 360 kg/mm²、23500 kg/mm² である¹⁶⁾。この CF には、繊維の取り扱いを容易にするために、エポキシ系のサイジング剤で表面処理がしてあるので、アセトン、ベンゼン中に CF を浸してからあらかじめ除去した。

TiC を CF の表面に析出させるために、TiCl₄ (キシダ化学製、特級)、CH₄ (製鉄化学製、純度 99% 以上) を原料とし、以下の反応系で CVD 法により実験を行った。

- (1) TiCl₄-CH₄-H₂
- (2) TiCl₄-H₂
- (3) TiCl₄-CH₄-N₂
- (4) TiCl₄-N₂

電気炉には横型、縦型のシリコニット炉を用いた。横型炉の場合には、セラミックス基板に長さ 3 cm の CF を置き、また縦型炉の場合には長さ 30 cm の CF を炉の上部より吊した。TiCl₄ は室温では液体であるため、100 ml のフラスコに入れ 20°C で H₂ あるいは N₂ によりバブリングさせて TiCl₄ 蒸気を発生させた。TiCl₄ は吸湿して容易に分解するため、H₂、N₂ はあらかじめ十分に脱水処理をしてから用いた。TiCl₄ の 20°C での蒸気圧は約 13 Torr である¹⁷⁾。H₂、N₂ ガスの流量は 100~250 cc/min、CH₄ は 15~50 cc/min とした。TiC の生成は炉を 1000~1050°C まで Ar 流通下で昇温したのち、所定の温度でコックを切り換え、TiCl₄、CH₄ を 5~40 分間熱分解させて調べた。反応後の CF の表面状態を日本電子製 T-100 型走査電子顕微鏡で、析出物の構造を Cuka 線を用い理学電機製の X 線回折装置で粉末法により調べた。また各条件下で処理した CF の引張強度

を島津製のオートグラフにより、ロードセル 5 kg、クロスヘッドスピード 0.1 mm/min の条件下で調べた。

3. 結果と考察

3. 1 TiCl₄-CH₄-H₂ および TiCl₄-H₂ 系からの TiC の析出

まず、横型炉を用いて TiCl₄-CH₄-H₂ 系で TiC の析出を調べた。小原らの研究¹⁴⁾では、CF の劣化が少なく良好な TiC が生成する温度は約 1050°C であると言われているので、CH₄=50 cc/min のガス流通下、1050°C で 30 分間反応を行った。Fig. 1 には走査電子顕微鏡で観察した CF の場所とそれに対応する TiC の析出状態を示す。混合ガスの供給側(a)~(b)では厚さ 2~3 μm の析出物の生成が認められるが、この析出層は細かいでこぼこのある nodular 状となっている。これらの析出物の X 線回折図を Fig. 2 に示すが、これは立方晶の TiC であり Ti のみの析出は認められなかった。Fig. 1 (a)~(b) で TiC が nodular 状に析出するのは、他の CVD の場合、たとえば炭化水素からの熱分解炭素の生成¹⁸⁾においても認められるので、CVD 法に特有の析出形態であると考えられる。CVD 法で滑らかな表面の析出物を生成させるには、ガス濃度、流量、生成温度などを種々変えてやればよいが、実際に複合材料を形成して CF がマトリックス金属中に埋め込まれる場合には、nodular 状の TiC 表面はマトリックスとの接合を強める効果も期待されるので、この形態の TiC は複合化には有効な表面状態であると推察される。ところが、ガス下流側 (Fig. 1 (c)) や繊維束内部 (Fig. 1 (d)) では TiC の析出にむらがあるか、あるいはほとんど析出が認められなかった。このように横型炉で CF を横に並べて TiC を析出させる方法は、TiC の均一な層を得るには不適當と考えられる。

したがって、つぎに縦型炉を用い CF を炉内に吊して同様の析出実験を行った。この場合には、最高温度領域 (約 2 cm) にある CF の表面には Fig. 3 (a) のように数 μm の厚さの TiC が析出していたが、繊維束内部 (Fig. 3 (b)) での析出は表面に比べて劣った。縦型炉は横型炉に比べて繊維束の表面には TiC 層が比較的均一に析出しやすい傾向を示したが、束内部での析出に関してはどちらもあまり良好ではなかった。これは、TiC の析出が繊維束の表面で最初に始まると繊維径が太くなり、TiC の微粒子が束内部まで析出するのが困難になったためであると推察される。

つぎに、Fig. 4 には横型炉で生成した均一な TiC 析出層を有する CF の引張試験における応力-歪曲線を示す。比較のために未処理の CF についての結果も示

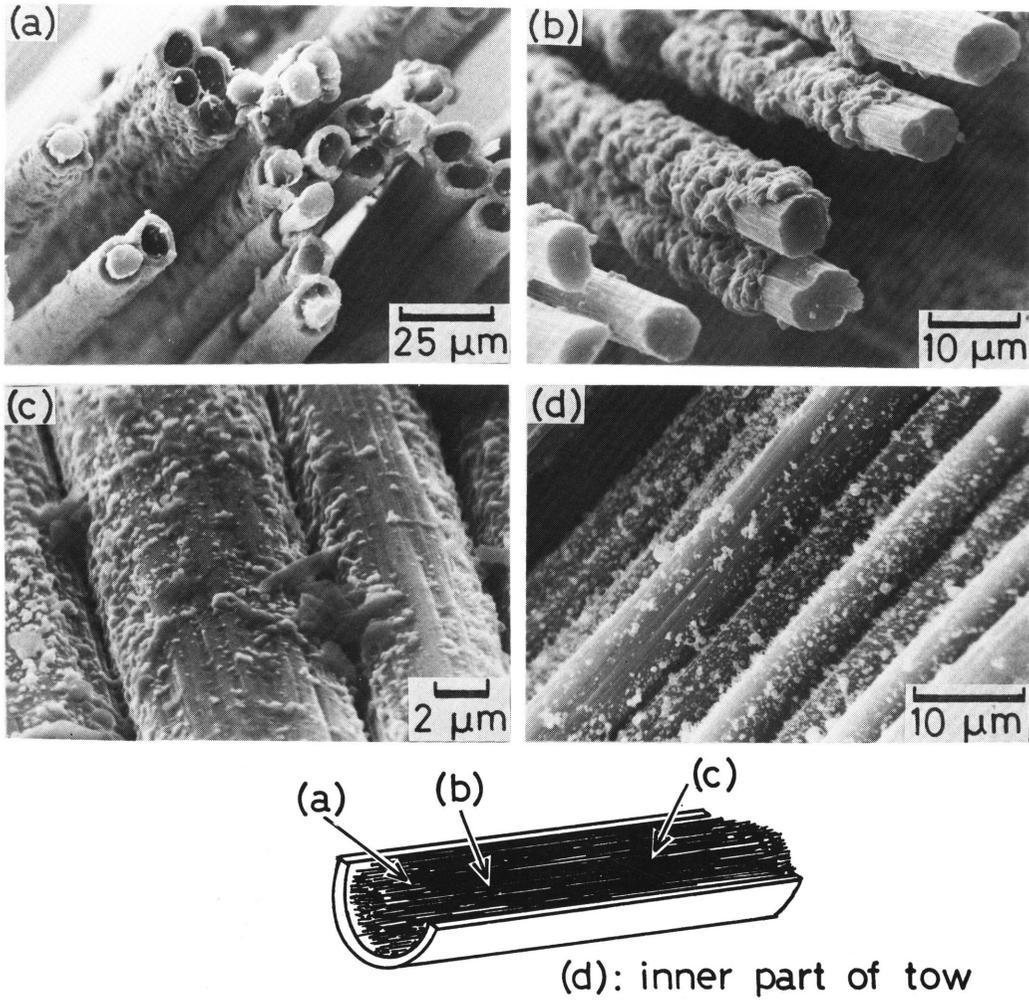


Fig. 1 Precipitation of TiC from TiCl_4 , CH_4 and H_2 system at 1050°C in the horizontal furnace.

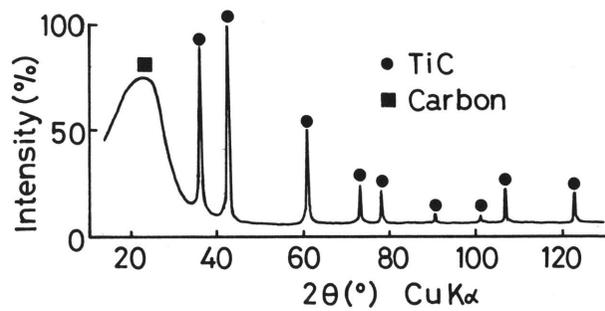


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of precipitated TiC onto carbon fiber at 1050°C in TiCl_4 , CH_4 and H_2 system.

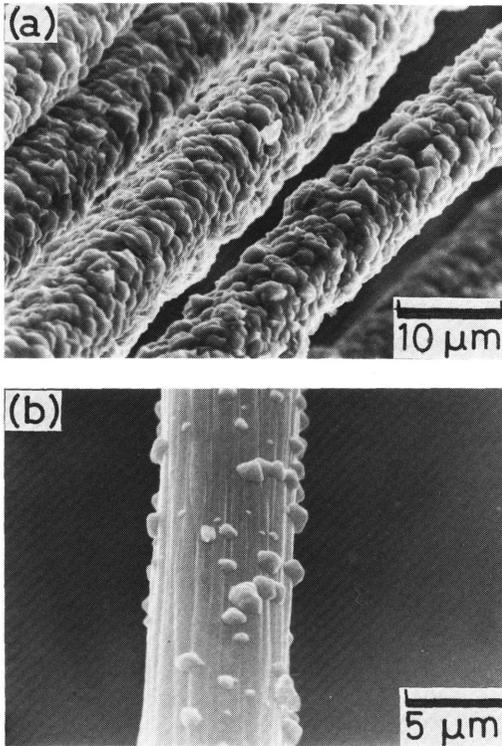


Fig. 3 Precipitation of TiC from TiCl_4 , CH_4 and H_2 system in the vertical furnace at 1050°C .

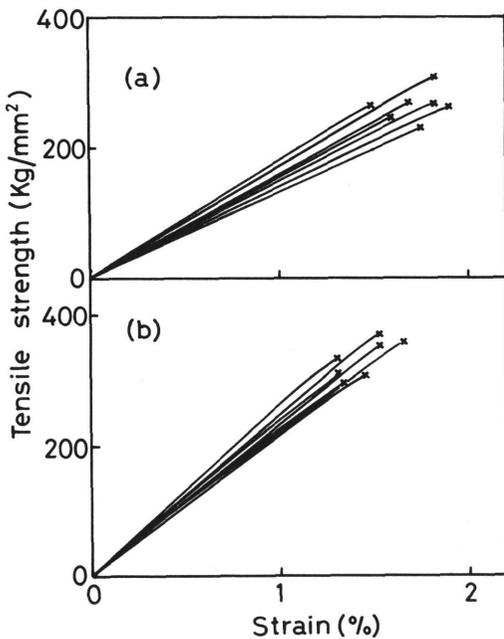


Fig. 4 Tensile strength of carbon fiber; (a) treated in TiCl_4 , CH_4 and H_2 system and (b) original

す。縦型炉での結果もほぼ同様の傾向を示した。引張強度は $260\sim 300\text{kg}/\text{mm}^2$ 、弾性率は $14500\sim 18000\text{kg}/\text{mm}^2$ であり、最初のCFに比べて強度、弾性率も低下した。これはおそらく、Fig. 1(b)で認められるようにCFとTiC層の熱収縮係数のちがいによるTiCのはく離のために強度が低下したものと考えられる。

以上のように $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 系ではCFの表面に厚さ数 μm のTiC析出層が生成したが、界面での密着性が悪く複合材料の強化材としては期待できない。したがって、つぎに $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$ 系によりCFそのものと TiCl_4 の反応によるTiCの生成について調べた。Fig. 5には縦型炉を用い、 1050°C で $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$ の混合ガスを20分間熱分解した時の結果を示す。この場合には繊維束の内部、外部ともにFig. 5のようにCFの内部に約 $1\mu\text{m}$ の層が認められ、 $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 系の場合とは明らかに組織が異っている。X線回折の結果、繊維表面部に生成した層はTiCであったが、これはおそらく TiCl_4 とCFが直接反応して生成したものであると考えられる。 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$ 系でのCFの引張測定の結果をFig. 6に示すが引張強度は $80\sim 120\text{kg}/\text{mm}^2$ 、弾性率は

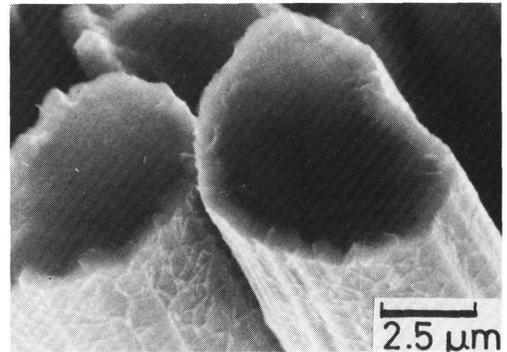


Fig. 5 TiC layer formed on carbon fiber surface from TiCl_4 and H_2 system at 1050°C .

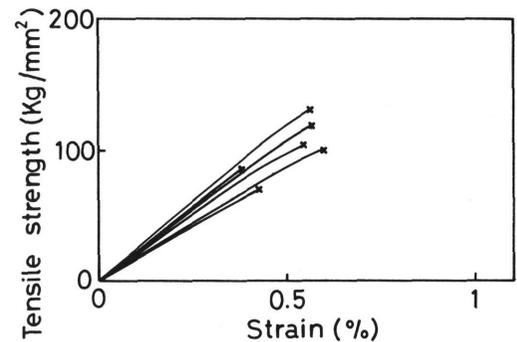


Fig. 6 Tensile strength of carbon fiber treated in TiCl_4 and H_2 system at 1050°C .

14000~20000kg/mm²であった。Fig. 4, 6の比較により、TiCl₄-H₂系では弾性率に顕著な差は認められなかったが、強度は著しく低下した。このようにTiC層がCFの内部に生成する場合には密着性は良好になったが、素繊維中の炭素領域が減少するために強度の低下を引き起こすことがわかった。

3. 2 TiCl₄-CH₄-N₂およびTiCl₄-N₂からのTiCの析出

3. 1ではTiCl₄蒸気のキャリアーガスとしてH₂を用いたが、1000~1100°CではCFがH₂によりメタン化され、一部劣化し強度低下の原因となっている可能性があるのでキャリアーガスをN₂に変えて調べた。Fig. 7には、縦型炉を用いて1000°Cで15~30分間TiCl₄-CH₄-N₂およびTiCl₄-N₂系で反応を行った時のCFの表面形態を示す。ガス流量はCH₄=15cc/min, N₂=100cc/minとした。TiCl₄-CH₄-N₂系では、Fig. 7(a)のようにCFの表面に1μm程度の粒状のTiCが散在して生成するのみで、CF表面への均一な析出までには至らなかった。一方、TiCl₄-N₂系ではTiCの析出はほとんど認められなかった。Tamariら¹⁹⁾によれば、TiCl₄とCH₄からのTiCの析出においては反

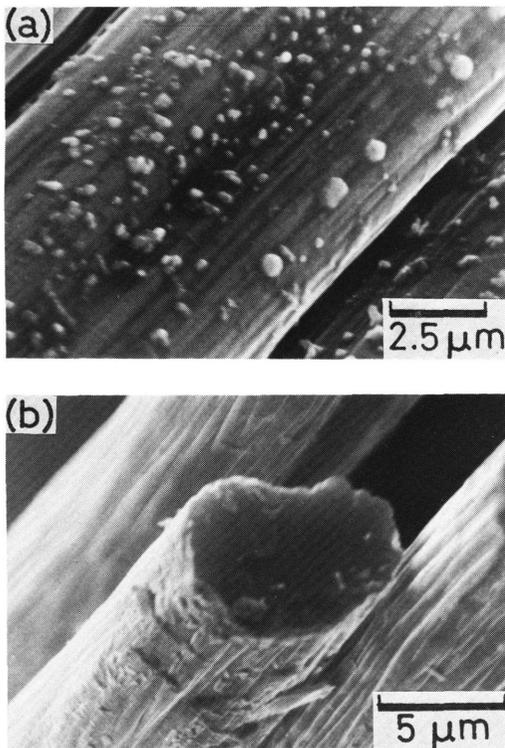


Fig. 7 Effect of N₂ on TiC precipitation at 1000°C; (a) TiCl₄, CH₄ and N₂ system and (b) TiCl₄ and N₂ system.

応系にH₂がないとTiCl₄のTiへの還元が進み難いと考えられている。したがって、キャリアーガスにN₂を用いた本研究でTiCの析出がH₂に比べて良好でなかったのは、TiCl₄の分解が十分に進んでなかったことによるものと考えられる。Fig. 7(a)で粒状のTiCの析出が認められたのは、CH₄の熱分解により生じたH₂の影響であろう。

4. 結 言

Al強化用のCFの表面改質を目的とし、CVD法によりCF表面へのTiCの析出条件ならびに析出後のCFの特性について調べた。TiCを析出させるために、TiCl₄-CH₄-H₂、TiCl₄-H₂、TiCl₄-CH₄-N₂およびTiCl₄-N₂系で1000~1050°Cで熱分解実験を行った。TiCl₄-CH₄-H₂系では1050°C-30分の反応で厚さ2~3μmのTiCが析出したが、CFとTiCの界面でははく離が起こり引張強度は17~28%程低下した。TiCl₄-H₂系ではCFとTiが直接反応し、CF表面近傍にTiC層を形成するのでTiCのはく離は認められなかったが、CFの強度は著しく低下しTiCの析出条件としては不相当であった。キャリアーガスのH₂によるCFのメタン化にともなうCFの強度低下を抑制するために、キャリアーガスをN₂に変えてTiCの析出を調べたが、TiCl₄の分解が起こり難くなりTiCは粒状化し、N₂はTiCの生成のためには不相当であることがわかった。TiC析出のためにCFを横型炉内に置いた場合と、縦型炉内に吊した場合は、縦型炉の方が繊維束表面に比較的良好に析出しやすい傾向を示した。しかし、繊維束内部までの均一な析出までには至らなかった。

本研究では、TiCの析出条件の中で主にキャリアーガスの種類、炉内でのCFの置き方について調べたが、CVD法によるTiCの析出条件は複雑であるために、今後TiCl₄濃度、析出温度、時間についてさらに検討し、またCFの熱劣化を防ぎ均一なTiCの析出層を得るために炉内でCFを連続的に移動させる方法についても検討する必要があると考えられる。

文 献

- 1) 森田健一, "炭素繊維産業", p. 127 (1984) 近代編集社
- 2) 北村 厚, 工業材料, 31巻, 13号, 32 (1983)
- 3) 塩田一路, "金属基複合材料を知る事典", p. 40 (1984) アグネ
- 4) 塩田一路, 渡辺 治, 日本金属学会誌, 38, 788 (1974)

- 5) A. Okada and H. Kawaguchi, *Trans. Japan Inst. Metals*, **24**, 101 (1983)
- 6) 森田幹郎, *金属*, **48**, 8 (1978)
- 7) I. H. Khan, *Met. Trans.*, **7A**, 1281 (1976)
- 8) P. D. Donovan and B. R. Watson-Adams, *Met. Mat.*, **Nov.** 419 (1969)
- 9) 塩田一路, 渡辺 治, *日本金属学会誌*, **36**, 760 (1972)
- 10) 見村邦彦, 奥野 攻, 三浦維四, *日本金属学会誌*, **38**, 757 (1974)
- 11) B. C. Pai, A. G. Kulkarni, T. A. Bhasker and N. Balasubramanian, *J. Mat. Sci.*, **15**, 860 (1980)
- 12) J. N. Fleck, M. Goldstein, E. J. Jablonowski and D. E. Neisz, *Battelle Technical Review*, **17**, 16 (1968)
- 13) E. Parnama, L. G. Lowenadler and P. O. Snell, *Scan. J. Metall.*, **3**, 249 (1974)
- 14) 小原嗣朗, 武藤範雄, 今西良文, *日本金属学会誌*, **43**, 589 (1979)
- 15) H. P. Kirchner and P. Knoll, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **46**, 299 (1963)
- 16) 炭素繊維—トレカ技術資料, B11 (1984) 東レ
- 17) M. L. Pearce and N. R. McCabe, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1876 (1965)
- 18) 石川敏功, 長沖 通, “新・炭素工業”, p. 91 (1980) 近代編集社
- 19) N. Tamari and A. Kato, *J. Crystal Growth*, **46**, 221 (1979)