

気相成長式炭素繊維

小山 恒 夫*

(昭和45年5月29日受理)

1. ま え が き

繊維状の炭素および黒鉛に関する研究は比較的新しく¹⁾²⁾, Bacon³⁾は3900°K, 92気圧のアルゴン中で炭素の直流アークによってひげ状(ウィスカー, whisker)黒鉛が生成することを発見したことを1960年に報告している. この黒鉛ウィスカーは, 直径が1~5 μ , 長さ約3cm, 強度 $200 \times 10^8 \text{kg/cm}^2$ という強力なもので, 結晶のC軸はウィスカーの軸に対し垂直であったといわれる. これは現在のところ実験室的に作られるだけで, 工業的にはレーヨン⁴⁾, ポリアクリロニトリル⁵⁾, ニグリン⁶⁾, ビニロン⁷⁾, ピッチ⁸⁾, フランフェノール系樹脂⁹⁾などの繊維を炭化して作られている. 800~1000°Cまで熱処理したものを炭素繊維, 2500~3000°Cまで処理したものを黒鉛繊維とよばれている¹⁰⁾.

これらの繊維は炭素材料固有の優れた性質をそなえているほかに, 繊維であるために発揮する特徴として, (1)可撓性大, (2)表面積大, (3)熱容量小で急熱急冷が可能, (4)軽量, 低密度, 断熱効果大など, また, 特に, (5)耐熱性大, (6)耐食性大という顕著な長所がある. 応用としては, 電気的には微小化抵抗素子, 発光(熱)体, 電波吸収材に, 高温工業面では断熱材に, 化学工業関係ではフィルタ, 充填剤に, さらに機械工業的な用途としてのパッキング, シール材, 強度や剛性などの機械的特性が生かされるカーボンコンポジットの構造材料としての軽量化に主役をなしつつある. 用途面では化学工業, 自動車工業, 船舶, 海洋工業, 宇宙航空工業など各方面に強く期待され, 試用されている.

本研究にかゝわる気相成長法にもとづく炭素繊維^{11,12)}は, 現状では長さが25cm余りで上記の各方法によるものと比較すると, はるかに短繊維であるが, 気相成長法としてはかなり長いものが得られるようになり, また機械的強度^{13,14)}としては上記のものと同様以上の引張り強さを示している. 以下に製法および特性など¹⁵⁾を詳述する.

2. 実 験 方 法

この研究においての製法は, 炭化水素(常温で液体)たとえばBenzeneを気相化して, これを稀釈およびキャリアガスとしてのH₂とともに熱分解して生成させる方式によるものである. この場合, 温度およびその分布, 生成基板, 炭化水素の分圧, ガスの流量, 分解時間などを調節することにより, 繊維の長さ, 直径を加減することができ, 多結晶黒鉛繊維を得ることが可能である.

* 電気工学教室 教授

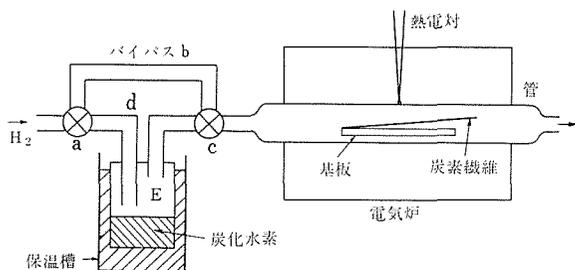


図1 炭素繊維生成装置

この繊維の生成に用いた装置を図1に示す。炭化水素たとえば、Benzene, Toluene, Benzine のいずれかの液体を容器Eの中に入れて規定温度で気相化し、それを稀釈およびキャリアガスとしての H_2 ガスとともに混合して電気炉内の管(セラミックスまたは石英)に送り、管内高温部に置かれた基板面に熱分解させ繊維状に成長させる。

成長は管内壁、基板の面に生じ、基板の材質によっては成長の主体を基板上にほぼ集中させることも可能である。管および基板はあらかじめ不純物を除去する処理を行うことが必要である。またキャリアガスの純度によっても成長繊維に影響があることはもちろんである。

炭化水素の熱分解による炭素繊維の成長および結晶化の原因、促進条件などの主なる点については文献¹⁾に述べてあるが、その後の研究によると、必ずしも、それにとらわれない点もあるので、電気的、機械的特性などと併せて記述する。

2.1 炭素繊維生成の要因

(1) 装置 実験装置としての炉内の管はアルミナ質磁器が適切で、内壁の不純物を除去し、予め空焼きする。炭素繊維生成の基板はアルミナ質磁器か黒鉛が最適である。

(2) キャリアガスと炭化水素 キャリアガスと気相炭化水素の分圧の影響は生成および成長に深い関係がある。この分圧の調節は炭化水素の温度を加減し、キャリアガス流量を変えることによって行なう。またこれらの種類にも関連がある。

(3) 熱分解温度と分解時間 熱分解温度は生成および成長に関係が強いが温度によって成長速度、太さが異なり、分解時間に関連する。また炉内の温度分布、温度上昇速度により成長が異なる。

2.2 電気的特性の測定法

炭素繊維の直径が数ミクロンから数10ミクロンであるため、測定にあたっての電極付けは特に注意を要する。導電塗料は取扱いが容易であるが、密着性において難点が生じやすく、金属蒸着法は信頼性が高いが実験が容易ではない。アカダック(水溶性黒鉛)を用いると性質上安定度が高いと思われる。

電圧—電流特性や抵抗—温度特性の測定においては大気中、真空中または N_2 ガス中に置いて測定する。

また炭素繊維を熱処理することによって結晶化が進むと考えられるので、高温処理法としては電気的に自己加熱する方法で容易に目的を達し得ると考える。この場合 H_2 ガス中で行うことは避けるべきである。何故ならば再分解する可能性が強いからである。

2.3 引張り試験法

機械的強度試験のうちの一つとして、引張り強さの測定を行なうには、試料が極めて細

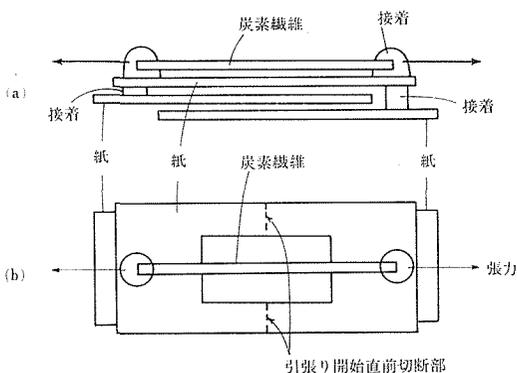
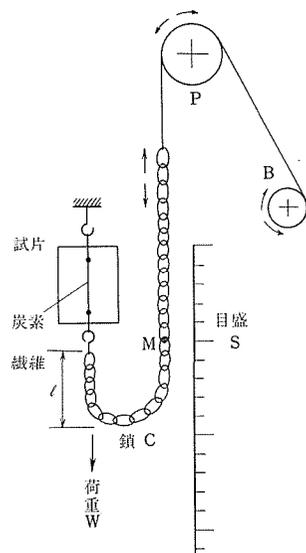


図2 引張り試験の炭素繊維素子取付法



M: 目印し
図3 引張り試験法(鎖荷重)

いため、ねじれがかゝらないよう、また急激な外力を与えないように注意しなければならない。特に引張り試験中にねじれが加わらないようにするために、図2のような繊維素子の取付け法とする。すなわち、適当な紙を形取って、その上に炭素繊維を接着剤で固定し引張り試験直前に点線の位置で紙を切る、引張りにともなって紙の平行移動配置によるねじれの発生を防止している。

引張り試験の荷重は微小値から次第に増加するように加えることが必要で不連続にならないようにする。張力は比較的小さいから、荷重の加え方も特殊な装置によることになる。ここに使用した方法の一例としては、図3に示す鎖荷重法がある。また薄板ばねにひずみ抵抗素子を固着して、その一端に図2の試片を取付け、張力を加えて薄板ばねのひずみとの関係から引張り強さを測定算出することも可能であるが、図3の方法が信頼性がより大であるといえる。図3の試片は図2に示したものである。試片に鎖Cの一端をつるし、他端をひもに接続してプーリPを経てポピンBに固定し、Bの回転に伴ってCが上下して、炭素繊維に加える荷重を変化させる。予めCの単位長さあたりの重量を測定しておき、Cの適切な位置に目印Mをつけておけば、M点と目盛Sの関係から荷重が決定できる。鎖Cの単位長さの重さを w 、試片(炭素繊維)に加わる鎖の長さを l とすれば、荷重 W は、

$$W = wl + A.$$

ここで A は鎖の曲部や紙の補正項である。

3. 実験結果とその考察

3.1 炭素繊維の生成と成長

炭化水素の熱分解によって炭素繊維が生成し、成長する要因については既報¹¹⁾の通りであるが、前述したように生成基板はセラミックス(アルミナ質磁器ボート)だけでなく黒鉛を使用すると生成の効果がかなり大きい。また気相炭化水素 (C_6H_6) の初期温度とキャリアガス H_2 の分圧の関係も影響する。電気炉の加熱と同時に H_2 ガスを炉管に送るが、分解温度に達してから H_2 の一部を気相炭化水素のEを経て炉管に送る。この場合 H_2 ガスと気相炭化水素の分圧の関係は、図1のコック a, cを調制するとともに容器Eの温度を調節することによって行なう。その温度はほぼ $30\sim 60^\circ C$ の範囲が適当で、 H_2 の流量も $30\sim 95cc/min$ が生成条件となり、これらの値を変えることによって繊維の直径 ($6\sim 80\mu$) や長さ(本実験では約25cmまで)のものが得られる。

炉の温度は中心部で $1100\sim 1300^\circ C$ が生成に効果が大きく、炉管軸方向の温度分布と炭素繊維生成密度との関係は図4のようになる。これはガス流量にも影響を受けるが、長い繊維に成長した場合の平均値を示したものである。繊維の生成は、ガス流入方向から見て炉心より手前の位置が、多くの実験によって統計的に集中しているといえる。これは炉内の温度勾配 dT/dx の値に関係が深いと思われる。ただし x は炉管軸方向にとる。

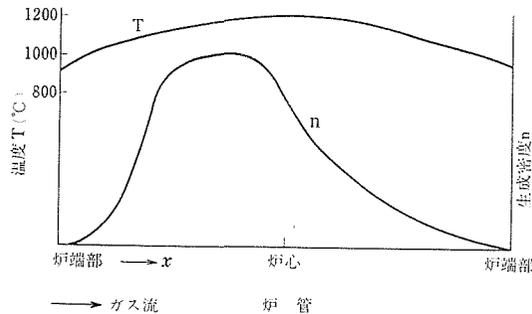


図4 温度分布と炭素繊維生成密度

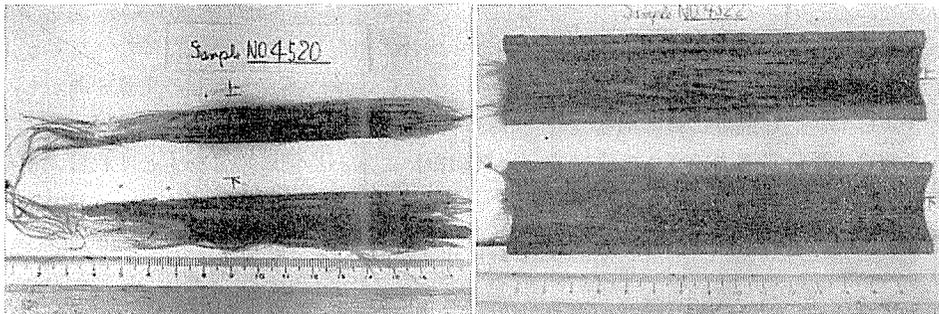


図5 成長炭素繊維

(a) 基板から取りはずしたもの

(b) パイプ状基板の内側に成長

炭化水素として既報¹¹⁾の結果により Benzene (C_6H_6) が最良であることを得たので、これを使用した。繊維の生成の端緒となるのは基板としてのセラミックスよりも黒鉛の方が優れていることを確認したが、さらに成長も良好で、黒鉛基板を用いたときの炭素繊維の成長の例を図5に示す。

キャリアガスは H_2 を用いるが、 N_2 を使用するときにはセラミックス、黒鉛いずれの基板にも繊維の生成は認められない。なお H_2 ガスを高純度化した場合のその効果に関する研究については目下進行中であるが、後日改めて報告する予定である。

3.2 炭素繊維の構造

上記のようにして得た繊維の構造についての一部は既報¹¹⁾のとおりであり、顕微鏡で観察すると繊維の半径方向に層状構造をなしている。これを一部破碎したものは図6に示す。また電子線廻折法によると、 $1300^\circ C$ で熱分解したものは、C軸が繊維軸方向と直角方向に強く配向していることを示している。

またX線廻折の結果は図7に示すように

$$2\theta = 25.5^\circ$$

でピークを得、使用したX線の波長 $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ であるから、ブラッグの法則より

$$d = 3.493\text{\AA}$$

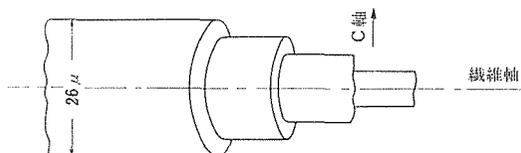


図6 炭素繊維の層状構造例 (文献¹¹⁾ Fig. 5 参照)

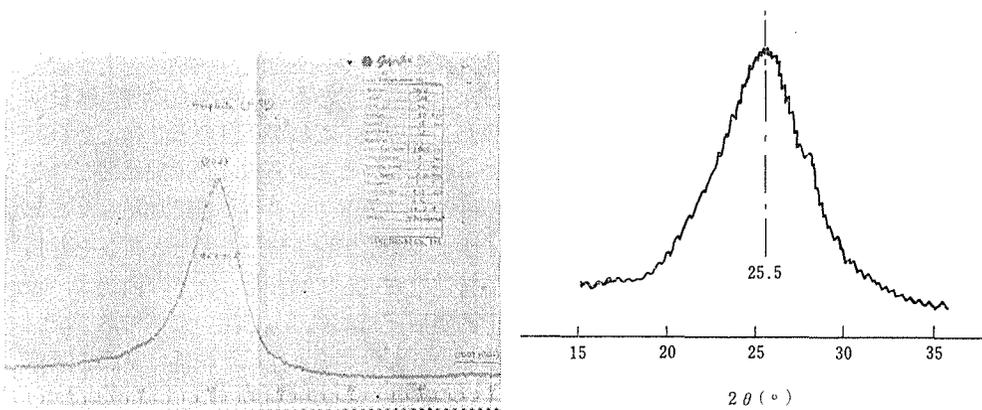


図7 炭素繊維のX線廻折
(a) チャート (b) (a)の拡大

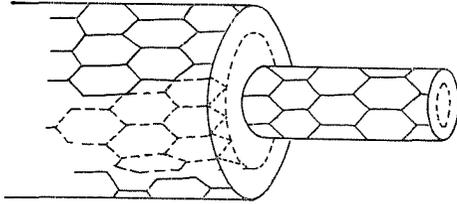


図8 炭素繊維の結晶（推察）

に結晶構造の立体的規則性を見出すことが困難で、平面的結晶をなしているの図7のような一つのピークしか得ていないと思う。

この実験結果よりこの炭素繊維は、繊維軸と直角方向にC軸の発達した層状構造をとる黒鉛の微結晶の集合と考えられ、その結晶構造は図8のようになっていると考えられる。この図は後述の引張り強さの試験結果の切断部の形状からも一致しているといえよう。引張り強さは繊維軸方向には大きく、直角方向には小さい。また電気抵抗率は軸方向に低く直角方向には大きいことなども推察できる。繊維の発達は、この方法では、繊維軸(中心)から外表面へ向って結晶成長の過程をとるものと考えられる。

3.3 電気的特性

成長の条件によって炭素繊維の電気的特性は変化する。すなわち、炭化水素の蒸気圧、熱分解温度、熱分解時間などにより抵抗率は変わり、たとえば、蒸気圧を低くして熱分解時間を長くかけた方が抵抗率は小さく、熱分解温度を高くすると抵抗率は小さくなる。しかしその変化範囲は左程広くなく、ほぼ $1 \sim 2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ のなかに入っている。なお繊維の端子処理方法や熱処理によってもかなりの効果をもたらす。以下これらの影響を含めて諸特性を述べる。

3.3.1 電圧—電流特性

この特性測定にあたっては、同一形状の炭素繊維を数多く用いてその平均値を示すことが望ましいが、形状のほぼ同一のものを選んで、直径と長さのみでなく、電圧に対する電流の値も平均値を示したのが図9である。曲線①②はともに端子付けを導電塗料によるもので、①は電圧を上昇したとき、下降したときとがほとんど一致した例で、予め N_2 ガス中で自己加熱による熱処理 (2000°C) を行なったものである。この場合の導電塗料は電極付けとしてかなりよい密着性と耐熱性を現わしている。これが不良のときは、ある電圧において突然電流が低下して上昇時の曲線に一致しないことがある。②は熱処理をしないものを、徐々に電力を加えた場合(鎖線)の特性と、その電力によって自己加熱したことによる熱処理の効果を示したもので、実線で示すように電圧を下降したときと再び上昇したときとの電流値はほとんど一致し、電圧電流特性は安定しているといえる。曲線③、④は端子に金属の真空蒸着をほどこした場合で、蒸着用金属に C_u , A_g を用いた例である。なお A_g - C_u 合金は接着が強固である。この曲線③④のうち熱処理と記した特性は金属を蒸着した後 N_2 ガス中で 1000°C 、30分間熱処理をほどこしたものである。

金属蒸着による端子処理をしたものの抵抗率の測定結果は表1に示す。なお導電塗料を用いたときの例も併せて示した。蒸着の効果はかなり大きい。

であり、ミラー指数は(002)である。格子間隔は $2d=6.986\text{\AA}$ となる。この値は完全な黒鉛の $2d=6.708\text{\AA}$ より大きい、ほぼそれに近いということで黒鉛構造に似ていると思う。しかし廻折にピークの鋭さを欠いていることから黒鉛の網目構造の層間距離に巾のあることが認められ、このため

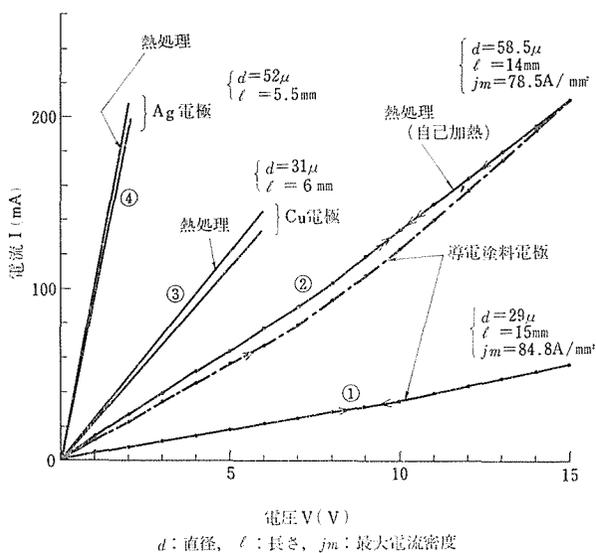


図9 炭素繊維のV-I特性

表1 金属蒸着による端子処理

蒸着金属	抵抗率 ($\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$)
Cu	1.00 ~ 1.25
Ag	1.15 ~ 1.54
Ag-Cu合金	1.01 ~ 1.39
導電塗料	1.32 ~ 1.58

熱分解して得た炭素繊維は、分解温度あるいはそれ以上の高温で熱処理（自己加熱を含む）すると、抵抗率は小さくなることが多いので、このことから黒鉛化が進み、熱処理は、結晶化に関する効果があるのではないかと考えられる。

3.3.2 抵抗温度特性

図9に示したように、通電によって加熱（熱処理）すれば、抵抗値はかなり安定するが、温度に対する抵抗の変化を測定した試料10個の平均値を0°Cのときの抵抗値を R_0 として示したのが図10である。試料雰囲気は N_2 ガスで低温部は液体 N_2 を冷媒とした。

測定に使用した炭素繊維の室温における抵抗値 R は $85 \sim 200 \Omega$ 程度である。低温では -180°C まで測定したが、室温までの範囲でほぼ直線の変化を示し、 -160°C から -180°C では変化が大きく直線からはずれる。また高温部では $550 \sim 700^\circ\text{C}$ 程度において非直線性を示す。それ以上 1600°C までは直線性を示す。

この温度範囲においては、抵抗温度係数 α は $-1.5 \sim -1.78 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 程度であり、また抵抗率が $1 \sim 2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であるのに対して、炭素皮膜抵抗のそれらは $-2.1 \sim -4 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であることと比較すると、かなりの不一致が見られる。後者の炭素皮膜も炭化水素の熱分解によって生成するものである。

3.4 引張り試験
本研究におけるような極めて微細で直径が数 μ ないし数 10μ という繊維の引張り試験で

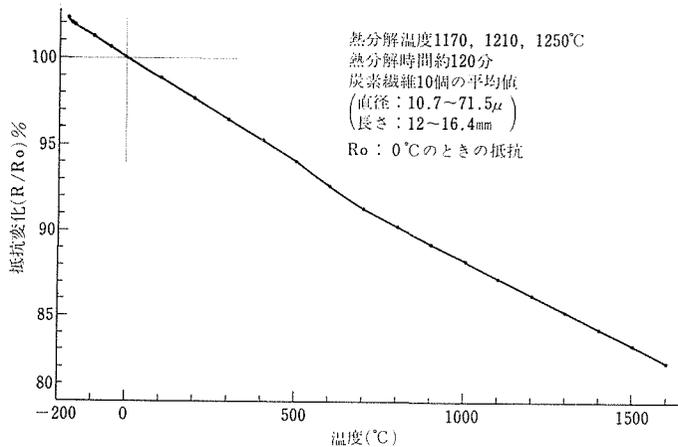


図10 炭素繊維の抵抗温度特性

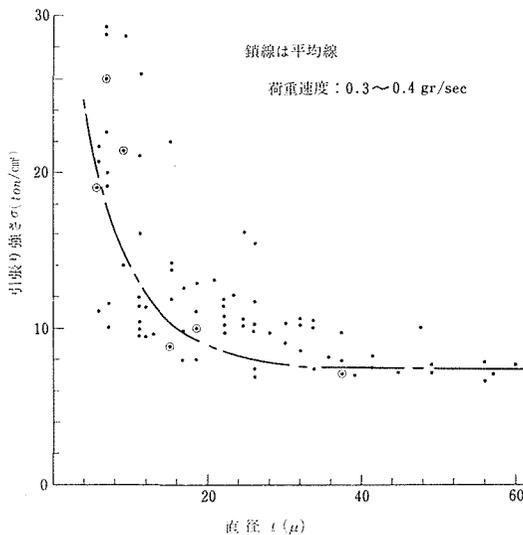


図11 炭素繊維の引張り強さ(鎖荷重法)

は、引張り以外のたとえば、ねじれ、曲げ応力など加わらないよう注意しなければならない。このことなどを考慮した S. S. Brenner 氏の方法¹⁶⁾があるが、本試験では主として図 2, 3 に示した鎖荷重法により張力以外の応力が加わらない方法をとることとした。この方法によると、炭素繊維の直径に対する引張り強さは図11のようになる。この特性は文献¹⁶⁾のウイスキーについての結果とよく似ている。

この実験は鎖の単位長さの重量を予め測定しておき、荷重の加わる速度を一定にすることが必要で

ある。荷重速度が一定でないと強度が異なってしまう。またこの速度が大きいと引張り強さは小さな値を示す。図11は荷重速度を 0.3~0.4gr/sec としてほぼ一定に保ち、78 個の炭素繊維の各種直径のものについての結果で⊙印のあるのは切断時の値が特に明確であった場合である。また図上の曲線は平均的に、⊙の位置を主要点として画いたものである。なお試料に引張り以外のねじれや曲げ応力を除くための(図 2)紙の接触による摩擦の影響はほとんどないことを確認した。ねじれ除去法を用いないときは約 2~8 ton/cm² 下まわ

る引張り強さを示した。また荷重速度を 1 gr/min にすれば引張り強さは更に向上するものと思う。ヤング率は測定してないが、文献¹⁷⁾によれば炭素質で 480ton/cm²、黒鉛質では 430ton/cm² といわれている(ただし、単繊維)。

この実験結果では直径 7 μ の炭素繊維は引張り強さ最高約 29ton/cm² の値が得られた。直径が大になるにしたがって引張り強さが減少するのは多くの文献と一致しているが、この原因は繊維の表面効果があるのではないかと考えられる。すなわち、繊維の断面の円周の長さ(この研究では繊維は円形断面と仮定した)に対する断面積の比は直径の小さい程大きくなるから、表面の効果があると考えられる。このことについては繊維構造と関連してより深く検討を要すると思う。

4. 結 言

気相化した炭化水素をキャリアガス H₂ と混合して 1100~1300°C の炉内で熱分解すると、数 μ から数 10 μ あるいは 200 μ 程度の炭素繊維を成長させることができ、その長さも 25cm 位までのものを得ている。この場合、混合蒸気の分圧、流量、熱分解時間を変えることによって、繊維の直径、長さが広範囲にわたって得られる。

温度が -180°C から 1600°C の範囲にわたって、抵抗温度係数はほぼ一定で、その値は $-1.5 \sim -1.78 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ である。繊維の生成温度によって抵抗率は $1 \sim 2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ である。

この炭素繊維の構造は、繊維の中心軸から直角方向に発達し、C軸方向に層状の構造となり、黒鉛の微結晶体の集合と考えられる。このことは熱分解温度を高めることや、高温の熱処理による抵抗率の値または V-I 特性から推定される。

引張り強さの測定については、本研究での初期¹²⁾には 2.29ton/cm² を報告したが、この測定方法には荷重速度の過大があったための著しい誤差が入ったためであり、本文のような方法によると、たとえば直径 50 μ で約 7 ton/cm²、7 μ では約 20ton/cm² の平均値を得ている。この試験装置は構造簡単で信頼性の比較的高いと考えられるねじれ除去式鎖荷重法を使用した。

今後キャリアガスとしての H₂ の高純度化にとまなう効果、曲げ試験などを進め、さらに繊維の長さを拡大する方法等について検討している。

本研究は昭和38~40年度の文部省科学研究費補助金を受けて行なわれたものである。

終りに協力された繊維学部高木教授、工学部小沼助教授、井沢助手、玉城恵一、遠藤守信の諸氏に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Chem. Eng., Oct. (1957) p. 172
- 2) R. Iley & H. L. Riley, J. C. S. (1948) p. 1362
- 3) R. Bacon: J. Appl. Phys. **31**, 283 (1960)
- 4) 特公 昭36-13113
- 5) " 昭37-4405, 昭38-12375
- 6) " 昭41-15729

- 7) 進藤, 日化年会 (1967)
- 8) S. Otani, Carbon **3**, p. 213 (1965), **4** p. 425 (1966)
- 9) 山田, 表面 **6**, p. 430 (1968)
- 10) 小松: 物性 **10**. 2, p. 136 (1969)
- 11) 小沼, 小山: 応物 **32**, 11, p. 857 (1963), 特公 昭41—12091
- 12) 小沼, 小山: 電気四学会連大 昭40年 191.
- 13) 玉城, 小沼, 小山: 電子信学会信越支部 昭43 15.
- 14) “, “, “: 電気四学会東海支部連大 昭43, 9p-D-1.
- 15) 小山, 小沼, 遠藤: 電気四学会東海支部連大 昭44 4a-G-5.
- 16) S. S. Brenner: J. A. P., **27**, p. 1484, 1956.
- 17) 牧: 高分子**17**. No. 198. p. 857, 1968.

Summary

Carbon Fibers Obtained by Thermal Decomposition of Vaporized Hydrocarbon

Tsuneo KOYAMA

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

Carbon fibers have been obtained by thermal decomposition on a ceramic or graphite substrate heated in a range of 1100°C~1300°C, from a mixture of H₂ as a carrier gas and vaporized hydrocarbon such as benzene. With N₂ as the carrier gas, however, no carbon fiber is observed.

By this method, if the partial pressure of hydrocarbon, the amount of carrier gas and the time period for thermal decomposition are properly chosen, a large amount of carbon fibers of the diameter ranging from 7 μ to 100 μ and of the length reaching 25 cm can be obtained.

Electron diffraction examination, optical microscope observation and resistivity measurement confirmed that the fibers thus obtained are polycrystalline and are composed of graphite layers parallel to the fiber axis.

The tensile strength of the carbon fiber is about 20 ton/cm² to the fiber of the diameter 7 μ.