ストレス黒鉛化した炭素繊維の 磁気抵抗と微構造

菱山幸宥*・山田恵彦**

(昭和49年2月21日受理)

Magnetoresistance and Microstructure of Stress-graphitized Carbon Fibers

Yoshihiro HISHIYAMA

Musashi Institute of Technology, Setagaya-ku, Tokyo

and

Shigehiko YAMADA

Hofu Laboratory, Tokai Electrode Mfg. Co., Hofu, Yamaguchi

The microstructure of stress-graphitized polyacrylonitrile-based carbon fibers has been studied through the measurements of magnetoresistance at 77K and by scanning electron microscopy. The carbon fibers were stretched throughout oxidation, carbonization and graphitization (at 2700 °C). The fibers were then annealed at 3000 °C. The transverse magnetoresistance of the fibers was positive. The magnetoresistance changes linearly with increasing magnetic field strength above 3 kG. The low field behavior of the magnetoresistance suggested the existence of the light minority carriers in the samples. The maximum transverse magnetoresistance at 10 kG is 10.45%, which indicates the presence of the extensively grown crystallites with three dimensional crystallinity. Preferred orientation of the samples was determined by the anisotropy of the magnetoresistance as follows: (1) The c-axes of the crystallites are perpendicular to the fiber axis. (2) The c-axes of the crystallites are parallel to the radial direction in the cross-section of the fibers. The preferred orientation of the crystallites in the cross-section was confirmed by scanning electron microscopy. The average crystallite size of the samples was estimated by the scanning electron micrographs of the cross-section to be about 0.6–1.2 μm in width and 500–700 Å in thickness.

1. 緒 言

炭素および黒鉛の横磁気抵抗は黒鉛化の程度を示す良好な尺度である¹⁾。ポリアクリロニトリル(PAN)系の炭素繊維の磁気抵抗については、1000°~2800℃の温度範囲で加熱処理した試料に対し、Robsonらが4.2, 77, 300Kの各温度において測定している²⁾。1800℃以上の温度で熱処理した試料においては横磁気抵抗は負で、その大きさは磁場に対して単調に増加する。また、一定磁場における横磁気抵抗の大きさは加熱処理温度とともに増加する。低温度処理試料を除き、上記諸温度においては正の横磁気抵抗は観測されない。従って、PAN系の炭素繊維は2800℃程度の温度における加熱処理によって黒鉛化しないことになる。すなわち、PAN系の炭素繊維は難黒鉛化性の炭素に属するといえることができる。

一方、最近ErgunはPAN系の炭素繊維に対し、三次

元的に比較的良好に発達した結晶性を、X線回折実験によって見出している³⁾。そのような試料においては正の横磁気抵抗が観測されることが十分期待できる。

酸化時と炭化時に延伸し、更に2700℃程度の高温で再延伸したPAN系の炭素繊維は液体チッ素温度において正の横磁気抵抗を示す⁴⁾。このことは被測定繊維において三次元的な結晶性が存在することに対応する。すなわち、PAN系の炭素繊維においても、熱分解炭素の場合と同様に、ストレス黒鉛化が起り得る。

本報では、上記のようにしてストレス黒鉛化し、さらに高温焼鈍したPAN系の炭素繊維の黒鉛化の程度と、その微構造を、磁気抵抗測定と試料繊維破断面の走査型電子顕微鏡による観察によって検討した。二つの方式による実験結果の間には良い対応があったので以下に報告する。

2. 実 験

原料PAN繊維はまゆ状断面を持つ。これを炭素繊維

* 武蔵工業大学：東京都世田谷区玉提1丁目28-1

** 東海電極製造防府研究所：山口県防府市浜方569

とするのに、酸化および炭化の両過程においてそれぞれフィラメントあたり 45 mg の荷重をかけて延伸した。さらに 2700℃ の温度においてフィラメントあたり 45 mg の荷重をかけて 30 分間熱処理し、ストレス黒鉛化した。このストレス黒鉛化した炭素繊維を SG 2700 と略記する。また SG 2700 はチッ素気流中で 3000℃ の温度に 30 分間保持して焼鈍した。この繊維を SGA 3000 と略記する。

磁気抵抗は単繊維に対して測定した。試料単繊維を液体チッ素中に直接浸漬し、測定は直流増幅法⁹⁾によった。試料単繊維は径約 10 μ 、長さ 5 mm で、これを Fig. 1 に

Fig. 1 Electrical contacts between the sample and lead wires.

示すように試料ホルダー上に固定した。Fig. 1 において S は試料繊維、 L_1 、 L_2 は導線である。 L_1 には直径 0.1 mm の金線を、 L_2 には直径 25 μ の金線を用いた。 L_1 、 L_2 と試料繊維との接続は金ペイントによった。また Fig. 1 において i は電流端子、 V_1 、 V_2 は電圧測定用端子である。測定時、試料繊維には電流密度で約 4 A/cm² の電流を流した。磁気抵抗は V_1 端子および V_2 端子によって測定したが、両者においてまったく同じ結果が得られた。

磁気抵抗の方位依存の測定は試料を固定し、磁場を回転することによっておこなった。磁気抵抗の方位依存は横磁気抵抗の方位依存から測定した。横磁気抵抗の方位依存の測定方式を T 方式と名付ける。次に T 方式で最大磁気抵抗が観測される配置で横磁気抵抗の磁場依存を測定した。このとき磁場は 0~10 kG で変化させた。さらに繊維軸を含む平面内で磁場の方向を変えて磁気抵抗を測定した。磁場と繊維軸とが直交するとき T 方式における磁気抵抗の最大値と一致する磁気抵抗が観測されるような、特別な平面内で磁場の方向を変え、方位依存を測定した。この測定方式を TL 方式と名付ける。

走査型電子顕微鏡による試料繊維の破断面観察は日本電子製 JSM-U3 によった。破断面観察のための前処理はおこなわなかった。観察用試料繊維を束にしてホルダ

ー上に立て、銀ペイントによって固定した。破断面観察時の加速電圧は 15 kV であり、コンデンサーレンズ No. 11 を用いて観察した。

3. 結果および考察

SGA 3000 の液体チッ素温度における横磁気抵抗の磁場依存の測定結果の一例を Fig. 2 に示す。Fig. 3 にはそ

Fig. 2 The maximum transverse magnetoresistance of the stress-graphitized carbon fiber annealed at 3000 °C.

Fig. 3 The magnetoresistance anisotropy of the stress-graphitized carbon fiber annealed at 3000 °C. The measurements were carried out at 10 kG. In the figure T denotes the transverse rotation scheme for the variation of the magnetic field direction, while TL the transverse-to-longitudinal rotation scheme.

の液体チッ素温度における磁気抵抗の方位依存 (T 方式および TL 方式) の測定結果の一例を示す。Fig. 3 は 10 kG の磁場における結果である。

SGA3000 の横磁気抵抗は正で、3 kG 以上の磁場において、磁場に対して直線的に変化することを特徴とする。横磁気抵抗が液体チッ素温度において正に観測されることと、その値が 10 kG において 10% 程度あるということとは、SGA3000 においては三次元的な結晶構造が通常の人造黒鉛におけるよりも発達していることを意味する⁹⁾。この三次元的な結晶構造はすでに SG2700 でかなり発達していることが磁気抵抗の測定結果からうかがわれる。ちなみに、SG2700 の液体チッ素温度における T 方式における磁気抵抗の最大値の 10 kG における値は 1.62% で、また磁気抵抗の方位依存は Fig. 3 とまったく同様な傾向が測定にかかった。

Fig. 3 の TL 方式において、磁気抵抗は繊維軸と磁場とが直交するとき最大、平行するときが最小で、最小値は最大値にくらべて非常に小さい。このことは結晶子の C 軸が繊維軸にほぼ垂直にそろっていることを意味する。これに対し、T 方式においては最小値は TL 方式における最小値ほどに小さくなっていない。これは繊維直断面における結晶子 C 軸の分布状況を反映するためと思われる。

T 方式における磁気抵抗の方位依存は経験的に次式のように書くことができる。

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_\phi = \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{cr} [(1-A') + (2A'-1)\cos^n\phi] \quad (1)$$

$n \leq 2$

(1) 式において、 ϕ は横磁気抵抗の最大値を与える磁場の方向と印加磁場の方向とのなす角、 $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_\phi$ は角 ϕ における磁気抵抗である。 $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{cr}$ は結晶子の平均の磁気抵抗で、その値が大きいほど黒鉛化が進んでいることになる。 A' は断面異方性因子と呼ぶべき量である。

A' の物理的意味を考える前に A' の特別な値について検討しておく。まず $A'=1$ のときは結晶子 C 軸が完全に一方向を向いてそろっている場合である。このときの横磁気抵抗の方位依存は

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_\phi = \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{cr} \cos^n\phi \quad (2)$$

となる。すなわち、 $A'=1$ である炭素繊維は単結晶と同様な配向性を持つ繊維、あるいは単結晶黒鉛繊維ということになる。断面内で結晶子 C 軸があらゆる方向を向いている場合には $A'=\frac{1}{2}$ となる。この場合の磁気抵抗には方位依存がなく

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_\phi = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{cr} = \text{一定} \quad (3)$$

となる。 $A'=\frac{1}{2}$ の場合は、黒鉛層面が同軸円筒の年輪状

に配向している場合と、結晶子 C 軸がまったく乱雑に分布している場合とに対応する。事実、(3) 式によって表わされるような横磁気抵抗の方位依存は、黒鉛層面が同軸円筒の年輪状に配向している黒鉛化した気相生長炭素繊維と、負磁気抵抗を示すものの、層面の鉛直線が繊維の直断面内で乱雑に配向しているとみられるところの高温処理を施した PAN 系の炭素繊維に対して見出されている⁹⁾。

$A'=\frac{1}{2}$ は、物理的には、結晶子 C 軸があらゆる方向を向いているとき、磁気抵抗の方向による自由度が 2 であることに対応する。これに対し、結晶子 C 軸が一方向を向いている場合、 $A'=1$ においては、磁気抵抗の方向による自由度は 1 である。従って、 A' は繊維断面内における広い意味での、磁気抵抗の方向による自由度の逆数を表わすことになる。それ故、C 軸が一様にそろっていた断面が変形して C 軸の方向を変えると、 A' は 1 から単調に減少し、 $A'=\frac{1}{2}$ で C 軸が断面内であらゆる方向を向くことになる。 A' をパラメーターにして (1) 式を図示すると Fig. 4 のようになる。Fig. 4 は $n=2$ の場合を図示した。

Fig. 4 Empirical curves for the transverse magneto-resistance anisotropy for stress-graphitized carbon fibers with a cross-sectional anisotropy parameter A' . In the figure a is for $A'=1$, b for $A'=0.9$, c for $A'=0.8$, d for $A'=0.7$, e for $A'=0.6$ and f for $A'=0.5$.

$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{cr}$, A' は次式によって決定される。

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{cr} = \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_0 + \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{\frac{\pi}{2}} \quad (4)$$

$$A = \frac{\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_0}{\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_0 + \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{\frac{\pi}{2}}}$$

Fig.3のT方式の場合、 $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{cr} = 15.65\%$ 、 $A' = 0.67\%$ を得る。

SGA 3000の場合、(1)式の $\cos\phi$ のべき n を決定するために $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_0 - \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{\pi/2}$ と $\cos\phi$ のlog-logプロットをとった。その一例として10kGにおける結果をFig.5に示す。SGA 3000の場合、 $n = 1.99$ と得られ

Fig. 5 Log-log plot for the transverse magnetoresistance difference and $\cos\phi$.

た。すなわち、SGA 3000では(1)式の n は2であると言ってよいであろう。

$\frac{\Delta\rho}{\rho}$ の $\cos\phi$ 依存のべきと、横磁気抵抗の磁場依存のべきとは一致しない。横磁気抵抗の磁場依存が H^2 に比例しないのは、定性的には単結晶黒鉛⁷⁾や熱分解黒鉛⁸⁾の場合と同様に、キャリアの有効質量に分布があることで説明される。しかるに、一定磁場において、SGA 3000の(1)式の n がほぼ2であることは、結晶子の磁気抵抗が各磁場において H^2 則に従っていることを意味する。それ故、各磁場における平均の易動度を計算しておくことにはそれなりの意味がある。結晶子中のキャリアの平均の易動度 $\bar{\mu}$ は次式によって算出することができる。

$$\bar{\mu} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{cr}} \cdot \frac{1}{H^2} \times 10^8 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{sec}}\right) \quad (5)$$

(5)式において、 H はガウスの単位で測る。 $\bar{\mu}$ の磁場依

Fig. 6 Average mobility for the stress-graphitized carbon fiber annealed at 3000 °C at 77K.

存をFig.6に示す。 $\bar{\mu}$ は磁場の増加に対し1.5kGまで急激に減少し、1.5~3kGにプラトーを示す。3kG以上の磁場で $\bar{\mu}$ は磁場の増加に従って漸減する。低磁場の挙動は、SGA 3000においても単結晶黒鉛の場合と同様に軽い少数キャリアが存在することを意味する。

次に、断面異方性因子であるが、 $A' = 0.67$ ということは、Fig.4を参照すると次のように理解することができる。すなわち、SGA 3000の断面においては、大略を言えば、結晶子C軸が一方に配向しているような微構造をもつ繊維断面をFig.7に示すようにたわませ、同図に

Fig. 7 A model for the cross-section of the stress-graphitized carbon fibers suggested by the magnetoresistance anisotropy results.

図示してあるような層面の選択的配向を持つ断面微構造を持たせれば、Fig.2にえがいてあるような磁気抵抗の方位依存が観測にかかるということである。

このような磁気抵抗の測定結果から推定できる微構造を検討するためにSGA 3000の破断面を走査型電子顕微鏡によって直接観察した。この観察は磁気抵抗を測定した繊維と同一ロットのものに対しておこなった。一ロット内で、破断面の形状と、破断面における結晶子の選択的配向の様子はまったく同様であった。そのような観察結果の代表例をFig.8、9に示す。

Fig.8、9にうつっている線状の部分が結晶子の断面

Fig. 8 Scanning electron micrograph of the stress-graphitized carbon fiber annealed at 3000 °C.

Fig. 10 Scanning electron micrograph of the as-stress-graphitized carbon fiber. The stress-graphitization was carried out at 2700 °C.

Fig. 9 Scanning electron micrograph of the stress-graphitized carbon fiber annealed at 3000 °C.

である。結晶子は薄板状に発達し、その層面の選択的配向はほぼ Fig. 7 に示しある概略図と同様である。この観察結果は同種繊維の偏光顕微鏡による結晶異方性の観察結果⁹⁾とも良く対応する。走査型電子顕微鏡の観察結果から評価される SGA 3000 の結晶子の大きさの寸法は幅 $6 \times 10^3 \sim 12 \times 10^3 \text{ \AA}$ 、厚さ $5 \times 10^2 \sim 7 \times 10^2 \text{ \AA}$ の程度で

Fig. 11 A model for the preferred orientation of the stress-graphitized carbon fiber in the cross-section.

ある。

SGA 3000 においては、結晶子の厚みは意外に小さいのにその幅は大きく発達している。一方、SG 2700 の破断面組織を走査型電子顕微鏡によって観察すると Fig. 10 のようになり、Fig. 8, 9 の観察結果と大差がないことがわかる。またそのような繊維の磁気抵抗の磁場方位による変化も Fig. 2 の結果に酷似していることは前に述べた通りである。SG 2700 の液体チッ素温度における、一定磁場における横磁気抵抗の最大値と、SGA 3000 のそれとを比較すると、焼鈍することによってキャリアーの平均自由行路は焼鈍前の少くとも 2.5 倍になっていることがわかる。すなわち、炭素繊維においても、正の磁気抵抗は層面が大きく発達し、層面内の欠陥の数が少なくなれば観測にかかり、欠陥の減少に従って増大することが知れる。それ故、炭素繊維においてもストレス黒鉛化は、以後の高温加熱処理（焼鈍）によって、欠陥の除去

と、結晶成長が促進されるような構造組織を作るような過程であるということができよう。

試料繊維の表面にはしわ状組織が存在している。このしわ状組織の構造は目下検討中である。

最後に以上の走査型電子顕微鏡の観察結果から推定される SGA 3000 の断面における結晶子の配向モデルを Fig. 11 に示しておく。

4. 結 語

2700℃の温度においてストレス黒鉛化し、3000℃で焼鈍したPAN系炭素繊維の黒鉛化の程度と、その微構造とを、液体チッ素温度における磁気抵抗測定と、走査型電子顕微鏡による破断面観察とによって調べた。同繊維の黒鉛化の程度は通常の人造黒鉛と同程度またはそれ以上であることがわかった。

繊維軸を含む平面内で磁場の方向を変える方位依存を、磁場と繊維軸とが直交するとき最大の横磁気抵抗として観測されるような配置で測定した。その結果、結晶子C軸は繊維軸とほぼ直交していることが結論された。横磁気抵抗の方位依存の測定結果から結晶子の平均の磁気抵抗と、繊維直断面における結晶子C軸の配向分布とを推定した。横磁気抵抗は磁場とともに単調に増加するものの、3kG以上の磁場においては磁場に対して直線的に変化することが知れた。しかし、横磁気抵抗の方位依存の測定結果は各磁場において余弦²乗則が成立すること、すなわち H^2 則が成立することを示している。この不一致は試料繊維中のキャリアの有効質量に分布があることによって定性的に説明される。結晶子の平均の磁気抵抗

の結果からキャリアの平均の易動度を算出したところ、試料繊維においても有効質量の小さい少数キャリアが存在することが示された。

横磁気抵抗の方位依存の解析結果から、試料繊維の断面は層面が一様にそろっている断面をかなりにたわめた構造になっていることが推定された。このことを走査型電子顕微鏡による破断面観察の結果と比較した。両者の間には非常に良い対応があった。

本研究をおこなうにあたり、試料の焼鈍については三重大学工学部神谷助教授に、また走査型電子顕微鏡による破断面観察に際しては武蔵工業大学電子顕微鏡室赤羽、吉田の両氏に種々御助力を頂いた。ここに記して謝意を表するものである。

文 献

- 1) Y. Hishiyama, Carbon **8**, (1970) 259
- 2) D. Robson, F. Y. I. Assbghy and D. J. E. Ingram, J. Phys. D. Appl. Phys. **5**, (1972) 169
- 3) S. Ergun, Nature **238**, (1972) 137
- 4) Y. Hishiyama, 11th Biennial Conf. on Carbon FC5 (Gatlinburg 1973)
- 5) Y. Hishiyama, A. Ono and M. Hashimoto, Japanese J. Appl. Phys. **10**, (1971) 416
- 6) 菱山, 学振資料 117-124-A04 (1973)
- 7) D. E. Soul, Phys. Rev. **101**, (1956) 1647
- 8) A. Klein, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 2, 225 (Marcel Dekker, Inc. New York, 1966)
- 9) 木村, 未発表データ

学振第 117 委員会第 128 回会議

昭和 49 年 2 月 1, 2 日の両日, 学振第 117 委員会第 128 回会議が学士会館本郷分室において開催された。各分科会に下記の資料が提出され、活発な討論がなされた。

- 117-128-A-1 カーボンビーズの高圧ガス中での加熱処理 名大工 稲垣道夫ほか
 117-128-A-2 アルコール処理によるカーボンブラックの表面物性 東大生産研 萩原茂示ほか
 117-128-A-3 重質油の熱処理過程における硫黄の挙動 公資研 真田雄三ほか
 117-128-B-1 照射後黒鉛の水蒸気腐食反応 原研 佐々木泰一ほか
 117-128-B-2 アレスタ用炭素電極に関する研究(第

- 一報)アレスタ用炭素電極のシリコンオイル、コーティングの効果 日辰電機 浜田和嘉ほか
 117-128-B-3 高抵抗ブラシの特性について 日本工大 武政隆一ほか
 117-128-B-4 日本産の炭素繊維の微構造(中間報告) 金材研 富塚 功ほか
 117-128-C-1 熱分解黒鉛の静水圧下における負の磁気抵抗 日大理工 能登 潔ほか

ほかに、野田委員より「炭素の構造モデル、その歴史的変遷」(炭素別刷)の配布と、大谷委員より「炭素繊維の電極挙動」についての口頭発表があった。