気相成長炭素繊維の空気中における耐熱性

遠藤守信*・小山恒夫*

(昭和55年1月10日受理)

Heat Resistance Properties of Vapor-grown Carbon Fibers in Air

Morinobu Endo and Tsuneo Koyama

Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano-shi, 380, Japan

ベンゼンと水素の混合ガスを1000℃付近で熱分解することによって、基板上に多量の炭素繊維が生成する。この炭素繊維は、発生の時点からすでにwhisker状に発達するもので、細孔から伸延された有機繊維の熱処理炭化によって得られる一般の炭素繊維とは全く異なるプロセスで形成される。著者は、これらの炭素繊維を一般のPAN系炭素繊維などの有機前駆体炭素繊維と区別して、気相成長炭素繊維と称した¹⁾。気相成長炭素繊維は、構造および物性において、市販の有機系炭素繊維に対して一つの理想物質とみなされ、実用上においても興味深い材料である。一方、本炭素繊維に関する種々の知見は、一般の有機系炭素繊維の性能向上のための様々な情報を提供するうえでも有効である¹⁾。本報告は、かかる気相成長炭素繊維に関する一連の研究として、その実用上重要となる空気中での耐熱性について検討したものである。

これまで、PAN系あるいはレーヨン系炭素繊維の耐熱性に関しては、Mckeeらによって報告されてきた²⁾。有機系炭素繊維の空気中における酸化消耗は比較的低温度で発生して消耗率も大きく、耐熱性は必ずしも良好ではない。すなわち、これら炭素繊維の空気中での使用は、350～400℃付近が上限とみなされており、耐熱性や強度の向上などを目的としてPG, Zr, Si, BN, SiC, Ta, TiC, TiNなどを被覆した炭素繊維が検討されている^{3,4,5)}。

本報告論文では気相成長炭素繊維の耐熱性に関して種類の市販炭素繊維ならびにZr被覆炭素繊維などの耐熱処理繊維の挙動と比較検討し、その結果本炭素繊維は極めて良好な耐熱性を有することが明らかとされた。ここでの結果は、一般炭素繊維の耐熱性向上のためにも有効な知見を与えることができる。

測定に用いた試料は通常の方法によって約1050℃の温度で生成した気相成長炭素繊維(VGCF)¹⁾と、同じ試

料を2800℃で30分間Ar雰囲気中で熱処理して生成した黒鉛繊維(GF-2800)の二種類である。繊維直径は約10～30μmである。VGCFならびにGF-2800の重量減少曲線を熱分析装置(島津製作所製熱重量測定装置TGA-30)を用いて、約5mmの長さで切断した試料に関し、室温～1000℃の範囲において、昇温速度5℃/min、空気流量50 cc/minの条件で測定した。また空気中で、650℃, 700℃, 800℃, 900℃の各温度で1時間加熱した試料に関して、走査型電子顕微鏡を用いて繊維表面の変化を観察した。なお比較のため、処理温度がほぼ気相成長炭素繊維の生成温度と等しい市販のPAN系炭素繊維およびレーヨン系炭素繊維試料(いずれも1000℃処理)についても同様の実験を行った。

Fig. 1に、種々の炭素繊維に関する重量変化曲線を示す。PAN系炭素繊維は、450℃付近から酸化消耗が発生し、その後、温度の上昇とともに急激な重量減少を示す。またレーヨン系炭素繊維にあつては、PAN系炭素繊維に比較してその酸化消耗曲線は、約40℃ほど高温側にシフトしたものである。この結果は、レーヨンをベースとした炭素繊維が、PAN系炭素繊維に比較して耐熱性が若干良好であるというこれまでの通念³⁾と一致している。なお、これらの曲線はMckeeらによって測定されたPAN系炭素繊維の結果²⁾ともよく一致している。一方、VGCFでは重量減少は560℃付近から開始され、690℃付近で約30%の重量減となることがわかる。つまり、VGCFの重量減少曲線は、PAN系などの一般の炭素繊維に比較して110℃ほど高温側に移動したものであり、その耐熱性がより優れていることが明らかである。またMckeeは、2500～3000℃で熱処理したPAN系黒鉛繊維の重量減少は、約590～640℃で開始することを示しているが²⁾、VGCFの耐熱性は、その生成温度が1050℃と低いにもかかわらず、これらの黒鉛化処理を施した有機系炭素繊維とほぼ等しい耐熱性を有すること

* 信州大学工学部：〒380 長野市若里

Fig. 1. Thermograms for the oxidation in air of vapor-grown carbon fibers, obtained at 1050°C by pyrolysing hydrogen-diluted benzene (VGCF), and of graphite fibers prepared by heat treatment of VGCF at 2800°C (GF-2800). PAN- and rayon-based carbon fibers are comparatively examined. Heating rate 5°C/min., air flow rate 50cc/min.

がわかる。一方、GF-2800の酸化消耗は、700°C付近から発生し、温度上昇に対する重量減少率も他の炭素繊維と比較してより緩慢である。GF-2800は、繊維に表面処理を施していない単味の繊維状炭素材料中では最も優れた耐熱性繊維といえよう。なお、実験条件などの違いもあり厳密な比較は難しいが、PG-Zr被覆を施した耐熱性炭素繊維³⁾に比べても(Fig. 1)、GF-2800はより優れた耐熱性能を持つ可能性が高い。

VGCFならびにGF-2800の良好な耐熱性は、その年輪状の断面構造や繊維軸に沿った炭素層面の高度な配向性、マイクロポーの無い高い緻密性などが反映されたものと考えられる^{6,7)}。さらに、酸化消耗を発生しやすいとみられるアモルファスカーボン成分が²⁾、有機系炭素繊維に比較してGF-2800ではもちろん、VGCFにおいてもほとんど含まれていないことによるとも考えられる。通常の低弾性率炭素繊維においては1%の重量損失を生ずる時間は493°Cで1時間、310°Cで1000時間程度であり、空気中での安全使用温度は300~350°C、また高弾性品では400°C前後とみられている³⁾。上述の重量減少曲線から推定して、空気中での安全使用温度は、VGCFで~400°C、GF-2800では~550°C程度となる。

Fig. 2に、空気中で加熱処理したVGCFの表面SEM写真を示す。VGCFでは650°Cで1時間熱処理した場合には、約0.8μmの直径を有した円形に近いピットの発生が観察される(Fig. 2, A)。熱処理が700°C、1時間の場合(Fig. 2, B)は、酸化が著しく進展し、比較的大きな

ピットの直径は約1~2μmになる。かかるピットは円筒状であり、ピットの平らな底面に次の円筒状ピットが形成されている(Fig. 2, C)。これは繊維表面に発生した微小なピットが径方向に成長し、その後ピットの底面に新たなピットが発生したもので、年輪状の断面構造と関係したものと考えられる。

Fig. 3は、GF-2800の酸化後のSEM写真である。800°Cで1時間熱処理しても、ピットの発生はほとんど認められない。極めてまれに図A, Bに示すような紡錘形や多角形状のピットが観察される。さらに900°Cで30分~1時間処理する場合でも、Fig. 3, C, Dに示すように、低温度で形成されたピットがより大きく成長するのみで、発生ピット数は特に増加していない。ピットは深さ方向の成長よりも、むしろ半径方向の成長が著しいが、

これは年輪状の層面構造が反映されたものと考えられる。なお、繊維表面の縄状のtextureや皺は、高温度で熱処理されたVGCFに発生するもので、酸化処理とは関係していない。以上より、GF-2800はVGCFに比較して、耐熱性が著しく改善されていることが明らかである。

このようなVGCFおよびGF-2800の酸化消耗の挙動は、有機系炭素繊維の場合と著しく異なる。すなわち、PAN系炭素繊維では、酸化の進展とともにピットが発生し²⁾、繊維径も一様に減少してその表面はより平滑になる(Fig. 4)。かかる差異は、繊維構造が反映されたものであろう。つまり、気相成長炭素繊維の表面は炭素六角網平面で覆われているのに対し、有機系炭素繊維では炭素網平面のエッジが繊維表面に多く露出した構造のためとみられる。VGCFの高い耐熱性は、主にその炭素層面の緻密性の高い年輪状配列によってもたらされると考えられる。黒鉛化処理したGF-2800では、かかる構造がより完全なものとなっており、酸化ピットの形状も黒鉛結晶の場合と類似している⁸⁾。

推定される酸化消耗のモデル図をFig. 5にまとめて示す⁹⁾。以上から、有機系炭素繊維に対しても本繊維と同様な年輪状の構造(例えばメソフェースピッチ系炭素繊維におけるonion skin構造)を付与することによって、その耐熱性を向上させることが可能であろう。

本研究に対して、日頃種々指導賜わる豊橋技科大・稲垣道夫教授、また炭素繊維に関して広くご討論賜わる群馬大学・大谷杉郎教授ならびに試料の熱処理にご協力

Fig. 2. SEM pictures of VGCF after heat treatment in the air at 650 °C for 1 hr (A), and at 700 °C for 1 hr (B, C).

Fig. 4. PAN-based carbon fiber surface after oxidation in air for 1 hr at 700 °C.

Fig. 3. SEM pictures of GF-2800 after heat treatment at 800 °C for 1 hr (A, B), and at 900 °C for 30 min. ~ 1 hr (C, D).

Fig. 5. Schematic representation of the structure and oxidation behavior of VGCF, GF-2800 and PAN-based carbon fibers.

いただいた大谷朝男博士に厚く御礼申し上げます。なお、本研究は一部文部省科学研究費(昭和54年度)の援助によった。

文　献

- 1) 遠藤, 小山: 固体物理 **12**, 1 (1977)
- 2) D.W. McKee and V.J. Mimeault: Chemistry and Physics of Carbon **8**, 151 (1973)
- 3) 大谷: 炭素繊維, p. 81 (1972) 近代編集社
- 4) L. Aggour, E. Fitzer, E. Igotowitz and M. Sahebkar: *Carbon* **12**, 358 (1974)
- 5) 遠藤, 小山, 小松: 材料科学 **13**, 39 (1976)
- 6) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama: *J. Crystal Growth* **32**, 335 (1976)
- 7) M. Endo, T. Koyama and A. Oberlin: *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 1519 (1977)
- 8) J. M. Thomas: *Chemistry and Physics of Carbon* **1**, 122 (1965)
- 9) 遠藤, 小山: 学術振興会 117 委員会資料 117-157-B3 (1979)