通電加熱処理における 炭素繊維比抵抗の温度—時間換算

高久 明, 万願寺拓秋, 塩谷正俊

(平成6年1月19日受理)

Temperature-Time Superposition of Resistivity of Carbon Fibers during Heat-treatment by Direct Currenting

Akira Takaku, Takuaki Manganzi and Masatoshi Shioya

Department of Organic and Polymeric Materials
Tokyo Institute of Technology
2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

The changes in the resistivity of polyacrylonitrile(PAN)- and pitch-based carbon fibers during isothermal heat-treatment by direct currenting were studied in the temperature range from 1200 to 2000°C. By applying temperature-time superposition, smooth composite curves were obtained from the resistivity versus time curves at various temperatures. From these composite curves, the changes in the resistivity when the temperature was increased at a constant rate were calculated. The results of calculation approximated well the changes in the resistivity with temperature experimentally measured. Apparent activation energies of about 908 and 838 kJ/mol were calculated respectively for PAN- and pitch-based carbon fibers from the relation between the shift factor used for the temperature-time superposition and the surface temperature of tow. The influence of temperature distribution in tow cross-section on apparent activation energy is considered to be small. The variation of resistivity with time at a constant heat-treatment temperature was assumed as a superposition of first-order rate processes, and a rate constant spectrum was calculated.

KEYWORDS: Direct currenting, Carbon fiber, Temperature-time superposition, Heat-treatment, Resistivity

1. 緒 言

炭素材料の熱処理による構造形成過程は熱処理温度および時間に依存する速度過程であると理解されている。Fischbachは、熱分解炭素¹⁾およびピッチコークス²⁾の高温における黒鉛化を調べ、熱処理による構造形成の速度

過程を速度定数に分布をもった一次機構の重ね合わせとして表せること、および構造形成温度—時間換算則を適用することによって構造形成の温度—時間依存性を系統的に説明できることを報告している。温度—時間換算則は多くの研究者によって炭素材料の熱処理に関する研究に応用されており³⁾⁻⁵⁾、それらの結果はFischbachの総説⁶⁾に詳しく述べられている。

炭素繊維の力学的性質や構造は熱処理温度によって変化する⁷⁾⁻⁹⁾。炭素繊維の熱処理における構造形成過程

東京工業大学有機材料工学科: 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

Table 1 Characteristics of carbon fibers used for measurements.

	Carbon fibers from	
	PAN	petroleum pitch
Number of filaments	3000	2000
Linear density (g / m)	0.203	0.309
Density (Mg / m ³)	1.801	1.875
Maximum processing temperature (°C)	1250	1300

も、他の炭素材料と同様に熱処理温度一時間に依存する速度過程と考えられる。しかし、炭素繊維の熱処理に関して熱処理時間の効果を調べた報告は少ないようである。先に著者らは、炭素繊維トウに通電することによって発生する自己のジュール熱で繊維を熱処理する場合について、トウ内温度分布¹⁰⁾および熱処理繊維の物性¹¹⁾について調べた結果を報告した。通電加熱は短時間で繊維を所定の温度に加熱することが可能であり、このことは一定熱処理温度において処理時間が構造形成に及ぼす効果を調べるのに便利である。

本報告では、通電加熱処理過程における炭素繊維の比抵抗変化について、温度一時間換算則を検討した結果について報告する。

2. 実験

2.1 試料

試料としてPAN系炭素繊維トウと石油ピッチからのメソフェーズピッチ系炭素繊維トウを用いた。これらの繊維が製造過程で受けた最高熱処理温度および主な特性をTable 1に示す。

2.2 実験装置

実験装置の概要をFig.1に示す。耐熱ガラス管内に4個の黒鉛製プリー(直径2cm)を設け、これらに接して7.8Nの一定張力で炭素繊維トウを張った。トウには、フィラメントを収束するために5cmに1回程度の撚りをかけた。内側の一對のプリーを電極(電極間距離、10cm)としてトウに通電することにより、トウを所定の温度に加熱した。ガラス管内には流量5l/minの窒素ガスを流した。トウを通電加熱するに要した印加電圧と電流の測定値を所定の時間間隔でマイクロコンピュータに取り込み、解析に供した。

トウの表面温度の測定はガラス管の外部から赤外放射温度計(Minolta IR-630)を用いて行った。ガラス管による測定光(波長、0.8~1.1μm)の吸収は無視した。

Fig.1 Experimental apparatus for heat-treatment of carbon fibers by direct currenting.

2.3 測定

(1) 定温熱処理過程における測定

ガラス管内の空気を十分に窒素ガスで置換してから、トウを600℃に通電加熱し、この状態に10分間保持した。次いでトウ温度を所定の温度まで急激に上昇させた後、温度を一定に保つのに要する印加電圧と電流の時間変化を測定した。

(2) 昇温熱処理過程における測定

通電加熱によりトウの温度を600℃に10分間保持してから、1000℃まで急激に上昇させ、次いでトウを昇温速度約100℃/minで昇温させながら、所要の電圧と電流を測定した。

3. 結果および考察

3.1 定温熱処理過程における見掛けの比抵抗変化

トウを所定の温度に通電加熱するに要した電圧 E と電流 I から、トウの見掛けの比抵抗 ω を次式により求めた。

$$\omega = \frac{ES}{IL} \quad (1)$$

ここで、 S はトウを構成する炭素繊維の初期断面積、 L は電極間のトウの長さである。

種々の熱処理温度におけるPAN系およびピッチ系炭素繊維の比抵抗 ω は、熱処理時間 t の経過に伴って指数関数的に低下する傾向を示した。

Fig.2および3にそれぞれPAN系およびピッチ系炭素繊維の $\log\omega$ - $\log t$ 線図を示す。これらの線図において、低温における長時間域の変化は、高温における短時間域の挙動に相当すると見られる。そこで、任意の温度 T における熱処理時間 t と基準温度 T_0 における熱処理時間 t_0 の間に、 $\kappa(T)$ を温度のみに依存する係数として次式の温度一時間換算則を仮定する。

Fig.2 Variation of the logarithm of resistivity ω with the logarithm of time t at various temperatures for PAN-based carbon fibers. The numbers in the right hand side show the treatment temperatures.

Fig.3 Variation of the logarithm of resistivity ω with the logarithm of time t at various temperatures for pitch-based carbon fibers. The numbers in the right hand side show the treatment temperatures.

$$t_0 = \kappa(T) t \quad (2)$$

基準温度を1200℃とし、Fig.2および3の $\log \omega$ - $\log t$ 線図に式(2)の換算則を適用して得た合成曲線をFig.4に示す。同図において重ね合わせの状態は良好であり、滑らかな合成曲線が得られている。合成曲線の作成に用いた換算因子 $\kappa(T)$ と温度の逆数の関係をFig.5に○で示す。

3.2 昇温熱処理過程における比抵抗変化

式(2)の温度-時間換算則が成立するならば、換算因子 $\kappa(T)$ と温度の関係および一定熱処理温度における比抵抗

Fig.4 Composite curves of the logarithm of resistivity ω versus the logarithm of reduced time $\kappa(T) t$ at 1200°C for PAN- and pitch-based carbon fibers.

Fig.5 Plot of the logarithm of shift factor $\kappa(T)$ versus the reciprocal of (○) surface and (△) average temperatures of tow T for PAN- and pitch-based carbon fibers.

抗の時間変化の合成曲線から、任意の温度プロファイルによる熱処理過程における比抵抗の変化を予測することができる。熱処理温度 T が時間 t の関数として与えられる場合、これと等価な処理を与える温度 T_0 での処理時間 t_0 は、

$$t_0 = \int_0^t \kappa(T) dt \quad (3)$$

と表される。

Fig. 6 Variation of the logarithm of resistivity ω with temperature at an increasing temperature rate of about $100^\circ\text{C}/\text{min}$ in average; (○) experimental and (●) calculated values for PAN-based carbon fibers, and (△) experimental and (▲) calculated values for pitch-based carbon fibers.

PAN系およびピッチ系炭素繊維について昇温実験を行って得た比抵抗と温度の関係をFig. 6に示す。同図には、実験に用いた熱処理温度プロファイル、 $\log \kappa(T)$ —温度関係および比抵抗の合成曲線から、式(3)によって算出した比抵抗と温度の関係も示した。計算値は実測値をよく近似しているといえる。

3.3 比抵抗の速度定数分布

一定熱処理温度における比抵抗の時間変化を様々な速度定数 k をもつ一次機構の重ね合わせで表すと、速度定数 k をもつ比抵抗成分の分布強度を $F(k)$ として、 ω は次式のように表される。

$$\omega = \omega_\infty + \int_0^\infty F(k) \exp(-kt) d \ln k \quad (4)$$

ここで、 ω_∞ は熱処理時間が十分に長いときの比抵抗である。

温度 T および T_0 における速度定数をそれぞれ k および k_0 、速度定数の分布強度をそれぞれ $F(k)$ および $F_0(k_0)$ とすると、温度—時間換算則は、

$$k_0 = \frac{k}{\kappa(T)} \quad (5)$$

および

$$F_0(k_0) = F(k) \quad (6)$$

と表される。

比抵抗の合成曲線から速度定数の分布関数 $F(k)$ を求めるために、式(4)に含まれる指数関数を

Fig. 7 Rate constant spectra $F(k)$ versus the logarithm of reciprocal rate-constant $1/k$ at 1200°C for PAN- and pitch-based carbon fibers.

$$\exp(-kt) = \begin{cases} 1 - \frac{k}{2}t & \left(0 \leq t \leq \frac{2}{k}\right) \\ 0 & \left(t > \frac{2}{k}\right) \end{cases} \quad (7)$$

と近似すると、 $F(k)$ は

$$F(k) = \left[-\frac{\partial \omega}{\partial (\ln t)} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial (\ln t)^2} \right]_{t=2/k} \quad (8)$$

と表される。基準温度を 1200°C として求めたPAN系およびピッチ系炭素繊維の $F(k)$ - $\log (1/k)$ 線図をFig. 7に示す。PAN系およびピッチ系炭素繊維の速度定数の分布強度は、それぞれ $1/k \sim 10^4$ および 10^6 min に分布のピークを示している。

式(4)に示した速度定数の分布強度 $F(k)$ を有する試料が温度 T の熱処理に換算して処理時間 t' の前処理を受けた場合、この前処理を受けた試料についての熱処理温度 T における ω の変化は次式で与えられる。

$$\omega = \omega_\infty + \int_0^\infty F(k) \exp(-k\{t' + t\}) d \ln k \quad (9)$$

したがって、この試料の速度定数の分布強度 $F'(k)$ は

$$F'(k) = F(k) \exp(-kt') \quad (10)$$

となる。すなわち、同一の物質から出発して異なる熱履歴を経た炭素の速度定数の分布強度は、式(10)によって相互に対応付けることができる。種々の炭素についての速度定数の分布強度のデータを集積し、式(10)の対応関係に基づいたデータの整理を行うことにより、黒鉛化過程の包括的な理解が可能になると考えられる。

3.4 見掛けの活性化エネルギー

換算因子と温度の関係において、 R を気体定数として見掛けの活性化エネルギー ΔH_a を

$$\Delta H_a = -R \frac{\partial \ln \kappa(T)}{\partial T^{-1}} \quad (11)$$

と定義すると、Fig.5 に実線で描いた直線の勾配からPAN系炭素繊維について908kJ/mol、ピッチ系炭素繊維について838kJ/molが得られる。

炭素繊維トウを直接通電加熱した場合には、トウ表面からの対流熱伝導と放射による熱損失によって、トウ内部に温度分布が生じる。トウを半径 r_s の円柱とみなし、トウ断面内の半径 r の地点における温度を $T(r)$ 、トウ表面温度を T_s とする。トウの発熱量および見掛けの熱伝導率 K がトウ断面内で一定であるとする、通電加熱に要する電力を W として

$$T(r) = T_s + \frac{W}{4\pi L K} \left\{ 1 - \left(\frac{r}{r_s} \right)^2 \right\} \quad (12)$$

と与えられる¹⁰⁾。ここで、トウの平均温度 T_{av} を

$$T_{av} = \frac{1}{\pi r_s^2} \int_0^{r_s} 2\pi r T(r) dr \quad (13)$$

と定義すると、

$$T_{av} = T_s + \frac{W}{8\pi L K} \quad (14)$$

と表される。

式(14)によって算出した平均温度の逆数に対して $\log \kappa(T)$ をプロットした図をFig.5に Δ で示す。なお、トウの熱伝導率 K は温度によって変化するので、本実験に用いたものと同様のPAN系炭素繊維トウについて実験によって得た K と温度の関係¹⁰⁾を用いて平均温度を算出した。平均温度を用いた場合には、見掛けの活性化エネルギーとしてPAN系炭素繊維について約939kJ/mol、ピッチ系炭素繊維について約866kJ/molが得られる。これらの値は、トウ表面温度を用いて算出される見掛けの活性化エネルギーよりも大きい、平均温度と表面温度を用いた場合の差は約3%と小さい。このことから、トウ内の温度分布が見掛けの活性化エネルギーに及ぼす影響は小さいと推定される。

ピッチコークスについては、多くの研究者によって、熱処理による(002)面間隔、積層網面のひろがりおよび反磁性受磁率の変化に温度-時間換算則を適用することにより、見掛けの活性化エネルギーが求められている。それらの結果では、見掛けの活性化エネルギーとして熱処理温度2000℃以上では約1050kJ/mol、熱処理温度2000℃以下では約630kJ/molが得られている³⁾。また、難黒鉛化性ガラス状炭素については、2300℃より高温での熱処理から約900kJ/molが得られている¹²⁾。本報告での

熱処理は1200~2000℃の温度域を対象としているが、得られた見掛けの活性化エネルギーは易黒鉛化性および難黒鉛化性炭素の約2000℃以上での熱処理について報告されている値に近い。

4. 結 論

PAN系およびピッチ系炭素繊維を一定温度で直接通電加熱処理することにより、比抵抗の時間変化を1200~2000℃の温度範囲で測定した。温度-時間換算則を適用することにより、種々の熱処理温度における比抵抗-時間関係から滑らかな合成曲線を得ることができた。この合成曲線から、昇温熱処理過程での比抵抗の変化を計算した。計算結果は実験的に得た比抵抗の変化をよく近似した。温度-時間換算因子とトウ表面温度の関係から算出した見掛けの活性化エネルギーは、PAN系炭素繊維で約908kJ/mol、ピッチ系炭素繊維では約838kJ/molであり、プレカーサー物質の種類による差は小さい。見掛けの活性化エネルギーに及ぼすトウ内温度分布の影響は小さいと推定される。一定熱処理温度における比抵抗の時間変化が1次機構の重ね合わせで表されたと考えて、速度定数分布スペクトルを算出した。

文 献

- 1) D. B. Fischbach, *Appl. Phys. Letters* **3** (1963) 168-170.
- 2) D. B. Fischbach, *Nature* **200** (1963) 1281-1283.
- 3) T. Noda, M. Inagaki and T. Sekiya, *Carbon* **3** (1965) 175-180.
- 4) M. Inagaki, Y. Murase and T. Noda, *J. Ceram. Assoc. Japan* **76** (1968) 14-19.
- 5) H. Tanaka, Y. Kaburagi and S. Kimura, *J. Mater. Sci.* **13** (1978) 2555-2559.
- 6) D. B. Fischbach, *Chemistry and Physics of Carbon* Vol.7 (1968) p.1-105, Marcel Dekker, New York.
- 7) 進藤昭男, 大阪工業試験所報告 **12** (1961) 110-118, 119-122.
- 8) W. Watt and W. Johnson, *Appl. Polym. Symposia* No.9 (1969) 215-227.
- 9) L. S. Singer, *Carbon* **16** (1978) 408-415.
- 10) 山本清志, 鞠谷雄士, 高久明, 炭素 **1991** [No.148] 142-150.
- 11) 山本清志, 鞠谷雄士, 高久明, 炭素 **1991** [No.146] 8-14.
- 12) R. R. Saxena and R. H. Bragg, *Carbon* **16** (1978) 373-376.