技術報告

気相成長法による 炭素繊維

小山 恒 夫*

1. ま え が き

炭素が繊維として作られたのは1879年に Thomas Edison の発明によるもので、これは白熱電球のフィラメントに用いられた。炭素繊維の白熱電球は現在でもたとえば電話交換機用パイロット ランプその他に使用されているが、これらのフィラメントは有機性の繊維を炭化したものが主である。

工業的規模ですでに製造されている炭素繊維は有機繊維を焼成炭化するいくつかの方法がある¹⁾。これらに関する研究は約10数年前に始められ、用途開発と相まって著しい進歩を示している。

本文は従来とは異なった新しい方式によるもので、気相化した炭化水素を不活性雰囲気中で熱分解することによって生成する炭素繊維に関するものである。この方法によってえられた炭素繊維は繊維表面、断面構造ならびに繊維の構成が他の方法によってえられるものと著しく異なっている点が特長といえよう。すなわち、表面が比較的なめらかなもの、あるいは凹凸があってその顕著なものがあり、切断面は円筒状または巻物状に密着して積層した構造に見え、また、枝状繊維が成長した構成のものもある。この方式による炭素繊維の製造法の

* T. Koyama, 信州大学 工学部 電気工学教室

Carbon Fibers Produced by Thermal Decomposition of Vaporized Hydrocarbon.

By Tsuneo Koyama,

Faculty of Engineering, Shinshu University,
Wakasato, Nagano City.

Carbon fibers are successfully grown on ceramic and/or graphite substrates through thermal decomposition of vaporized hydrocarbons such as benzene, benzine and toluene at temperatures from 1100°C to 1300°C. The diameter ranges from 3 to 300 μ and the length about 10 to 25 cm. Appropriate conditions for the growth of such long fibers are described. Some branched and crossed structures were observed in the fibers. Morphological and structural studies are made by means of optical microscope, scanning electron microscope, electron diffraction and X-ray diffraction. It is concluded that these carbon fibers are composed of cylindrical layers and scrolls of thin aromatic films aligned parallel to the fiber axis. There are two kinds of fibers with smooth and rough surface as shown in the accompanying photographs. The electrical resistivity, the tensile strength, the Young's modulus and the elongation are found to be $1 \sim 2 \times 10^{-3}$ ohm-cm, $4 \sim 34$ ton/cm², $2 \sim 4 \times 10^3$ ton/cm² and 0.3~0.7% respectively.

概略、形態、構造や機械的、電気的特性などについて以下に述べる。²⁾

2. 炭素繊維の気相成長法

本研究における製法は、常温で液体の炭化水素（たとえばベンゼン、トルエン、ベンジン）を気相化し、これをキャリア ガス（H₂）とともに電気炉中にて熱分解する方式によるもので、適当な基板上に炭素繊維を生成し成長させたものである。この場合、熱分解温度とその分布、基板の材質、炭化水素の分圧、キャリア ガスの流量、熱分解時間などを調整することにより、生成量、長さおよび直径を調節することができる。

第1図は炭素繊維の生成装置の略図である。液体炭化

(第1図) 炭素繊維生成装置の略図

水素たとえばベンゼンを容器V中に入れ所定温度で気化する。 H_2 をキャリアガスとし、流量計を経た H_2 と気相炭化水素との混合気体を電気炉内においた炉管に送り、高温部に置かれた基板に炭素繊維を生成、成長させる。

成長基板にはアルミナ質磁器、黒鉛などが用いられた。基板の材質のほかに気相炭化水素の分圧、キャリアガス流量、熱分解温度および分解時間をいろいろ変えて炭素繊維の生成およびその成長の状況などを観察した。単位時間に送られる気相炭化水素の量は、キャリアガス中の気相炭化水素の分圧、キャリアガス流量に比例するが、生成した炭素繊維の成長の有無を調べる実験を除いては、ガス流量を一定とした。なお炉の温度分布、温度上昇速度は炭素繊維の生成にかなりの影響を与えることを注意しなければならない。

3. 生成した炭素繊維の物理的性質

炭素繊維の物理的特性を第1表に示す。

(第1表) 気相成長炭素繊維の物理的性質

繊維の直径(μ)	4~80
電気抵抗($\Omega\cdot\text{cm}$)	$(1.0\sim1.6)\times10^{-3}$
密度(g/cm^3)	2.03
引張強度(ton/cm^2)	4~34
“ (g/d)	2.2~18.6
伸び(%)	0.3~0.7
ヤング率(ton/cm^2)	1830~4000
“ (kg/mm^2)	18300~40000
分析値(%)	C=99.92, H=0.18,
(測定許容誤差 $\pm 0.3\%$):	ash=0.05

試料の熱分解温度: 1080~1280°C

3.1 電気抵抗

熱分解温度を1080°Cから約1300°Cにわたって成長させた繊維の電気抵抗を第2図に示す。同一分解温度においてもかなりのばらつきがあり、細い繊維は低い電気抵抗を示す場合が多い。電気抵抗は大体 $(1.0\sim1.6)\times10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲にあるが、ベンゼンを熱分解してえられた繊維は $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度の抵抗を示す場合もある。これらの値は黒鉛の抵抗値には達しないが、それに近い値といえよう。

室温で $1.47\times10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ の炭素繊維を真空中で電気的に温度1500°Cに自己加熱させた場合の時間的な抵抗変化を第3図に示す。すなわち初期の約30 sec間に著しく変化し、約10 min後には抵抗はほぼ安定する。こ

(第2図) 生成温度と電気抵抗

(第3図) 電気抵抗の熱処理時間的变化

れは繊維の成長温度1200°Cより高温で熱処理されたための結晶系の変化、配向性の変化などに原因するものと思われる。

3.2 引張強さ

(第4図) 炭素繊維の太さと引張強度

熱分解温度1100°Cから1280°Cの範囲で成長した炭素繊維の引張強さを繊維直径に対して測定した結果を第4図に示す。この直径は光学顕微鏡(×600)と10μmのスケールを用いて測定した。引張りを加えている間にねじれが与えられないようにとくに留意した。一般に成長温度が上記範囲内で高いほど引張強さは大きな値となる場合が多く、繊維の太さの小さいほど強くなる傾向がみられる。

4. 結果と考察

4.1 炭素繊維の生成と成長

炭化水素の熱分解による炭素繊維の生成成長と結晶化の原因および多量繊維の成長促進条件などを見出すための実験結果から、基板の材質とキャリアガス中に含まれる気相炭化水素の分圧が繊維の生成および成長に関係していることがわかった。なかでも後者の初期分圧の影響が大きく、これについて検討を加えた。

第1図の装置でバイパスABCを通してキャリアガス(H₂)を送り、かが所定温度に上昇した時、40°Cに保たれている炭化水素をコック切換えによってキャリアガスとともにか内に送って熱分解した。しかしこの場合は繊維の生成はごくわずかであった。

炭化水素の分圧を加味して第1図の通路ADCを使用するとき、炭化水素は6~8°Cに冷却されたままの状態であるから、電気炉が規定温度に上昇するまではキャリアガス中には6~8°Cの分圧に相当する炭化水素が含まれる。かの温度が所定値に達したとき炭化水素バスの温度を40°Cに上げ、キャリアガス(H₂)と分圧の増加した炭化水素の混合ガスをか内に送り熱分解させ

る。炭素繊維を成長させる基板には各種の材料を用いたが、その結果を初期分圧を加味しない場合とあわせて第2表に示す。すなわち、アルミナ質磁器、黒鉛、Si単結晶およびSi、SiC、Al₂O₃などの粉末を基板としたときその面に多くの長繊維と繊維端緒が生成する。しかし石英板上には成長せず、部分的に繊維端緒がわずかに認められるに過ぎない。

以上の初期分圧を考慮した二つの場合から、気相炭化水素の初期分圧を加味することにより、炉の温度上昇過程で炭化水素がキャリアガス(H₂)とともに基板上を通る時に、炭化水素が熱分解し、基板面に炭素繊維の核が生成するものと考えられる。このことは炭素繊維生成に関する従来の説明とほぼ同様であろう。

キャリアガスとしてH₂の代わりにN₂ガスを用いた場合上述のいずれの基板上にも繊維の生成も成長も認められなかった。

アルミナ質磁器を基板に用いたときの繊維成長初期の状況を第5図に示す。第6図は黒鉛基板上に成長した長繊維の例で、右から左へ成長したもので、長いものは約25cmにも達している。なおこの電気炉の加熱部の長さは30cmである。

(第5図) アルミナ質磁器基板上の成長初期の炭素繊維(×150)

(第6図) 黒鉛基盤上に成長した炭素繊維(左へ成長)(熱分解温度1240°C, 1hr)

(第2表) 炭素繊維成長に対する基板の種類と炭化水素の初期分圧の効果(成長温度1200°C, 1hr)

キャリアガス H ₂ 基板	液体ベンゼン 温度(°C)		流量 (cc/min)	生成 結果
	初期	分解時		
石英	6~8	40	30	無または微量
"	—	"	40	"
セラミック	6~8	"	30	最多量
"	—	"	40	無または微量
黒鉛	6~8	"	30~40	最多量
Si単結晶	"	"	30	多量
Si粉末	"	"	"	"
SiC粉末	"	"	"	"
Al ₂ O ₃ 粉末	"	"	"	"

キャリアガスN₂のときはいずれの場合も生成なし

炭化水素源として、ベンゼン (C_6H_6)、ベンジン ($C_{10}H_{2n+2}$)、トリエン ($C_6H_5CH_3$) を用いたが、いずれも繊維の成長は良好で、熱分解温度は $1100 \sim 1300^\circ C$ の範囲が適切であり、気相炭化水素の分圧もほぼ $60 \sim 190 \text{ mmHg}$ 、流量 $30 \sim 65 \text{ cc/min}$ 、熱分解時間約 1 hr が適当である。

繊維直径は 3μ 程度から 80μ ぐらいのものがえられ、熱分解時間を長くすれば 300μ ほどに発達する場合もある。

熱分解温度は繊維構造、電気的特性に変化を与え、高温ほど結晶の発達がよいと思われる。電気抵抗の測定結果からベンジンが最も小さく、また電子線回折の結果からも強く配向し、結晶性がよいと思われる。

4.2 炭素繊維の形態と構造

この実験でえられた炭素繊維を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、X線および電子線回折によって観察した結果を述べる。

(第7図) 枝繊維を有する顕微鏡写真

(第8図) 粗面繊維の走査型電子顕微鏡写真

光学顕微鏡倍率 600 による観察の写真を第7図に示す。これによると繊維の成長過程において、直径約 23μ の主繊維から枝状の直径約 10μ の繊維が生成している。表面状態は枝のほうが主繊維より凹凸が著しい。一般に細い繊維ほど表面が粗であり、太くなるにしたがって滑らかになる場合が多い。繊維が細くなるほど強度の増加する原因の一つと考えられる。

$6 \sim 7 \mu$ 程度の細い繊維面の走査型電子顕微鏡 (J S M-U 3) の写真を第8図に示す (以下この種の写真を SEMG と略記する)。

(a)

(b)

(第9図) 引張り切られた炭素繊維の側面の SEMG (b) は (a) の下部先端の拡大

(第10図) やや粗面の繊維の SEMG

第9図の SEMG は引張りによる破断部を示し、第9図(b)は(a)の一部を拡大したものである。この繊維は直径約 58μ で表面は非常に滑らかである。比較的大きい凹凸面をもつ繊維の SEMG を第10図に示す。この繊維の直径は 10μ 以下で、枝分かれまたは分岐したもの例である。第11, 12図は、滑面状の繊維の折れ始めと破断面の SEMG である。これら破断面は平らでなくかなりの凹凸がある。

(第11図) 滑らかな面の繊維の SEMG

(第12図) 炭素繊維の破断面の SEMG

以上の SEMG から判明するように、気相成長法による炭素繊維は炭素薄膜が円筒状に密着して積層した構成をなしている特殊な構造がみられる。第12図は一見繊維軸に平行な巻物 (scroll) 構造のようにも見せられるか、立体写真や倍率 $10\,000\sim 30\,000$ の SEMG によれば、scroll structure と断定しかねる。したかつて、円筒状と巻物状の薄膜が密着し積層した断面構造であろうと思われる。繊維生成の端緒、破断面構造、成長過程などについての詳細は改めて後日報告する予定である。

繊維成長過程において2本の繊維が分岐した二つの例を第13, 14図に示す、後者は破断面が表われている。それぞれ繊維表面の形態にかなりの相異がある。これらの分岐の繊維は直径がほぼ等しく成長し、普通の成長条件でえられたものである。第7図の場合も同様な成長条

(第13図) 交差成長繊維の SEMG

(第14図) 交差繊維の断面 SEMG

(a)

(b)

(第15図) 複繊維とその破断面 SEMG

件下でえられたものであるが、枝繊維を改めて成長させるには繊維面に人工的刺激(欠陥)を与えると可能になる。

直径約 $3\ \mu$ に成長した繊維が平行して接触しつつさらに成長をつづけたと思われる複合繊維を構成した例を単繊維とともに第15図に示す。同図(b)は(a)の複合繊維破断面である。一部深く凹んでいるが、この部分は相手の破断面に凸部となっているものと思われる。他の多くの SEMG によってもとくに大きな空所は見あたらない。またこの繊維の密度は約 2.03 g/cm^3 であるからポイドの存在は極めて少ないと考えられる。

以上炭素繊維の形態および破断面についていくつかの SEMG 例を示したが、これらの繊維は前述の成長条件下の 1200°C 前後、成長 1 hr でえられたものである。直径 $10\ \mu$ 以下のものは表面がとくに粗であり、太くなるにしたがって滑らかになり $80\ \mu$ 程度になると非常に滑らかである。したがって細いものは表面積が大であるため、複合材として最適であり、また撚りについても好条件を与えるといえよう。なお枝繊維、分岐繊維を構成していることはこの気相成長法による炭素繊維の特長の一つと思われる。さらに、熱分解温度を成長条件下で変えても上述の繊維形態などには特別の変化は現われなかった。

(a)

(b)

生成条件 (a) 1180°C , 1 hr

(b) 1300°C , 1 hr

繊維軸方向

(第16図) 炭素繊維の X 線 Laue 写真

X線粉末法 ($\text{Cu-K}\alpha$ 使用) による回折図形からは、どの試料についても (002) の 2θ は 25.4° となり、その面間隔は $d = 3.49\ \text{\AA}$ がえられた。この d の値は黒鉛結晶の $3.37\ \text{\AA}$ よりかなり大きいので、本繊維は黒鉛ではない。しかし、Scherrer の式からこの繊維の結晶子の c 軸方向の大きさ L_c を計算すれば $53 \sim 73.9\ \text{\AA}$ 程度となる。

X線 Laue 法による写真を第16図に示す。これによると c 軸は繊維軸とほぼ 90° の角度をなすが、正確に 90° ではない。しかし、熱分解温度の低い割には配向度が大きいといえよう。

(a)

(b)

生成条件 1250°C , 1 hr

繊維直径 (a) $5\ \mu$, (b) $10\ \mu$

(第17図) 炭素繊維の電子線回折写真

電子線回折写真の例を第17図に示す。このような像は一繊維のすべての部分において現われるとは限らないが、細いものほど明瞭になり、太いものは斑点が見られない場合が多い。このように細い繊維は結晶粒が大きく、太くなるにしたがって繊維表面に近い部分の結晶性は悪くなるものと思われる。このことは偏光顕微鏡による観察の結果からも了解される。

5. む す び

炭化水素を気相化して H_2 ガスと混合して熱分解し、炭素繊維を生成する方法について述べ、成長した繊維の構造について詳しく説明し、物理的性質について略述した。

炭化水素としてはいく種類かのものが使用できるが、本研究では **Benzene** を主として用い、適度の成長が可能となった。熱分解温度が $1100^{\circ}C \sim 1300^{\circ}C$ 程度の低い範囲において繊維が成長し、機械的強度もかなり高い値をえたことは気相成長の特長と思われる。また走査型電子顕微鏡観測によって繊維の表面、断面を明らかにし、特殊構造であることを確認した。この積層構造がかなり密になっていることは例示写真のほかに密度測定結果からもうかがえる。この構造が円筒状であるか巻物状であるか、または両状の混成であるかは今後の研究にまたなければ明確には判断しかねる。c 軸は繊維軸にほぼ直角

に近いが、その値をとりつつもいろいろの方向に傾いていると思われる。なお繊維の太さによって結晶粒の大きさ、配向に差があるように考えられる。

繊維表面の状態は細いものほど凹凸が著しく、樹枝状、分岐状のものがえられるが、これは燃りに対しては好条件となり、また、複合強化材料とし適当であると思われる。

本研究に協力されている当学小沼義治助教授、日本電子、理学電機に深く感謝します。

参考文献

- 1) たとえば、進藤; “新しい工業材料の科学” A-8 炭素と黒鉛製品, p. 120, 1965, 金原出版
- 2) 小山ほか; 応用物理, **32**, 857, (1963); *Proc. 14th, Japan Cong. Material Res. March, 96, (1971)*; *J. J. Appl. Phys.*, **11**, No. 4 (1972); 日本特許第 48 7829 号
- 3) *R. Bacon; J. Appl. Phys.*, **28**, 826 (1957); **31**, 283 (1960)
- 4) 小山; 信州大学工学部紀要, **28**, 45 (1970)