

# マイクロコイル状セラミックスファイバーを用いた3次元強化高強度複合

## 材料 (FRP, FRM) の開発

岐阜大学工学部応用精密化学科

教授 元 島 栢 二

(平成 8 年度研究開発助成 AF-96003)

### 1) はじめに

FRP, FRM などの繊維強化複合材料において、一般に用いられる強化用繊維はすべて直線状である。そのため、強化繊維の配列(したがって機械的特性)に著しい異方性が生じやすい。したがって、材料の3次元方向の強化は非常に困難であるため、新規の強化繊維及びこれを用いた3次元強化複合材料の開発が望まれる。著者等は、1989年にアセチレンの触媒活性化熱分解法により、ファイバー径がサブミクロンのカーボンファイバーが二重らせん状に巻いて成長する現象を発見し、コイル径がミクロンオーダーのカーボンマイクロコイル(以下、“カーボンコイル”あるいは単に“コイル”と略す)合成の再現性及び収率の向上について検討してきた。1998年には、カーボンコイルの工業的大量合成の基礎技術を確立し、サンプル合成とその特性評価を進めてきた。しかし、研究室で得られるサンプル量は、月に数十グラムである。一方、新規三次元強化複合材料の合成には、数百グラム~1kgオーダーのサンプルが必要である。もちろん、カーボンコイルを合成できるのは、世界的にも著者らの研究室のみであり、市販は全くされていない。

そこで、本研究では、まず3次元強化複合材料用強化繊維として、アセチレンの触媒活性化熱分解法により、コイル径がミクロンオーダーのカーボンコイルサンプルの大量合成のための詳細な合成条件の検討を行った。また、これに関連し、コイル形態の制御法、モルフォロジーなどの検討を行った。さらに得

られたas-grownカーボンコイルの電磁氣的、機械的特性などの評価を行った。一方、as-grownカーボンコイルを超高温熱処理してその構造変化、熱特性評価を行った。さらに、as-grownカーボンコイルをCVD法により表面コーティング、あるいは気相拡散処理(メタライジング、窒化処理)法により、対応する金属炭化物コイル、マイクロチューブなどを合成し、その合成条件、機械的特性評価などを行った。

### 2) 実験方法

内径 60mm, 長さ 1,000mmの透明石英製反応管を用い、触媒活性化CVD法によりカーボンコイルの気相合成を行った。主な反応条件は以下の通りである。反応温度: 750-800 °C, 反応時間: 0.1-10時間、触媒: Ni, Nb, Ta など、基板: グラファイト板。

### 3) 実験結果

(カーボンコイルの合成条件): カーボンコイルの合成には、特異的な構造の反応管が必要である。大量合成するために反応管を単にスケールアップすると、カーボンコイルの収率が極端に低下し、場合によっては全く成長しない事がある。原料ガスを基板に対して垂直に導入する事により、カーボンコイルは基板に垂直に成長した。図-1にグラファイト基板上へのカーボンコイルの成長状況を示す。ここで基板ごとダイヤモンドソーでカットした切断面を示す。基板上にカーボンコイルがほぼ垂直に平均高さ10 mm まで成長している。成長したカーボンファイバーはすべて二重コイル状に巻いてカーボンコイルを形成してい

る。基板の単位面積当り ( $\text{cm}^2$ ) のカーボンコイルの析出量は、原料ガス濃度を最適値に保つと、基板  $1\text{cm}^2$  当たり、5-10mgの高い値が再現性良く得られた。したがって、大きな基板を用いることにより、1回の反応で3~10gのカーボンコイルが得られる。カーボンコイルには、一般に非常に規則的に、一定のコイル径・ピッチで巻き、コイル間隔が零の“規則性コイル” (図-2) と、不規則に巻いた“不規則性コイル”の2種類が観察された。カーボンコイルを形成しているカーボンファイバーの断面は、一般に、規則性コイルでは長方形 (扁平) であるが、不規則性コイルではほぼ円形であった。カーボンコイルは電磁波を吸収する。したがって、反応中に電磁波あるいはバイアス電場を照射するとコイル成長に影響を与えると考えられる。通常の電気ヒーター加熱では、強力な電磁場 (ヒーターからの距離が20mmで40-50mG) が発生している。そこで、加熱にガスバーナーを用いて、外部電磁場の有無の影響を検討した。さらに、基板にDC (~500V) 及びAC (~8000V) バイアスを印加して反応を行いその効果を検討した。ここで、DCバイアスの場合は、基板をマイナスを、反応管外側をプラスに印加した。結果を表-1に示す。コイル収量は、外部電磁波場があったほうが、ないほうより2倍高い値を示した。一方、バイアス電場を照射すると、外部電磁場の有無にかかわらず、DC、ACいずれの場合もコイル収率は、30-50%向上した。外部電磁場がある場合のアセチレンの反応率は100%であり、ない場合は約65%であった。外部電磁場はアセチレンの分解反応を促進し、したがって、コイル収率が向上するものと考えられる。

(長尺コイルの合成) : カーボンコイルのコイル長さは、長くても 5~10mm である。ここでは、さらに長い長尺コイルの合成について検討した。用いた装置図を図-5に示す。カー

ボンコイルの先端には必ず触媒粒があり、この位置を最適位置 (温度、ガス組成など) にすることが必要である。そこで、この装置では、コイルが成長するにつれて、基板の位置をコイルの成長長さ分だけ下げながら反応を行った。反応時間と平均コイル長さとの関係を図-6に示す。コイル長さは、いずれの基板の場合も反応時間の増加と共に長くなり、6時間後には、15-20 mm に達し、その後は成長しなくなった。すなわち、このあたりで、触媒の活性が失われるものと考えられる。

(成長メカニズム) : 図-7に代表的なコイル先端部分の写真を示す。矢印部分に用いた触媒粒が存在する。この触媒粒は、必ず菱形 (6個の結晶面を持っている) をしており、対角する二つの頂点 (三角錐の頂点) はファイバー軸の付近にある。カーボンコイルの成長モデル (メカニズム) を図-8に示す。基本的に、まず6個の各結晶面からファイバーが成長し、途中で癒着して最終的に2本となり、これが互いに巻き付きながら成長する。この際、各結晶面での触媒活性の異方性のため、触媒活性の高い結晶面から析出したファイバーが外側になるようにカール (すなわち巻く) しながら成長するものと考えられる。コイル径あるいはピッチは、この異方性が大きいほど小さくなる事が予想される。すなわち、コイル径やピッチは、この異方性 (これは触媒の種類および反応条件によって影響される) をコントロールすることにより制御可能と考えられる。

(超弾力性コイルの合成) : 通常得られる規則性コイルは余り弾力性がなく、元のコイル長さの30-50%しか伸びない。高強度弾力性複合材料の開発を考えた場合、弾力性が数倍から10倍程度の伸びが可能な超弾力性コイルの開発が望まれる。弾力性は、コイル径およびコイルを形成しているファイバーの断面形状に依存すると考えられる。そこで、超弾力

性コイルを合成するための条件について検討した。図-9に、反応温度とコイル径との関係を示す。弾力性のない規則性コイルは、750-800℃で得られ、これから外れると、コイル径は急激に大きくなる。図-10にコイルの伸び量を示す。図-10(b)では、(a)の約5倍まで伸びており、これ以上の伸びも可能である。図-11にアセチレン流量とコイルの伸び量を示す。ここで、最も収率が良く、規則性コイルが成長する最適アセチレン流量を100%とした。最適流量の半分以下の流量で伸び量が2-6mmのコイルが得られることが分かる。図-12に超弾力性コイルが得られるガス流量領域を示す。図-13に図-10(b)の拡大写真を示す。ほとんど直線状態まで伸びたコイルも観察される。この状態から、力を抜くと元の長さまで戻る。すなわち非常に弾力性がある事が分かる。

(CVD法によるカーボンコーティング) : As-grownのカーボンコイルは、通常の炭素繊維より耐酸化性が悪く、560℃前後から酸化が始まる。したがって、表面特性及び耐酸化性特性を改善するために、メタンの熱分解によりその表面に熱分解炭素膜コーティングを行った。図-14に、カーボンコーティングしたコイルの酸化開始温度とコーティング温度及び時間との関係を示す。1200℃で1時間以上コーティングすると、酸化開始温度は、660℃まで向上した。

(熱処理および気相拡散処理) : As-grownのカーボンコイルは、ほとんど非晶質であり、1000-2500℃で熱処理しても殆どグラファイト化しない。しかし、2800-3000℃で長時間処理すると、かなりグラファイト層が発達し、グラファイト層がファイバー軸に対して30-40°傾いた、いわゆる“ヘリングボーン”構造のグラファイトコイルが得られた。

カーボンコイルを金属塩化物+水素雰囲気中で、気相メタライジングすると、そのコイル

形態を完全に保持したまま金属炭素化合物コイルが得られた。メタライジングの際、窒素雰囲気で行うと、対応する金属窒化物コイルが得られた。図-15にカーボンコイルの熱処理、気相拡散処理系統図を示す。カーボンコイルのSiC化は非常に困難で、そのSiC化速度は、図-16から分かるように市販の炭素繊維の1/4、グラファイト板の1/100であった。図-17にSiCコイルの空気中での耐酸化性を示す。SiC化コイルは1100℃で始めて酸化に伴う重量増加が観察された。図-18及び図-19にSiCコイルの表面及び研磨断面を示す。TiC化コイルのバルク電気抵抗値を図-20に示す。TiC化率が高いほどバルク抵抗値は減少し、バルク密度が1.5g/cm<sup>3</sup>では0.01Ωcmであった。図-21にTiN化処理時間とTiN化率との関係を示す。TiN化率は、時間の1/2乗に比例しており、TiN化は固体内拡散律速と考えられる。拡散処理するas-grownコイルの持つ高い比表面積(100m<sup>2</sup>/g)は、急激に減少し、数10m<sup>2</sup>/gとなった。例として、NbNコイルの比表面積変化を図-22に示す。図-23にTiCマイクロチューブの表面を、図-24にその研磨断面を示す。図-25はTiNマイクロチューブの研磨断面である。図-24及び25で白い部分がTiCあるいはTiN膜部分である。TiCおよびTiNマイクロチューブの引張強度は、それぞれ、約60kg/mm<sup>2</sup>および30kg/mm<sup>2</sup>であった。

(謝辞)

本研究の一部は、天田金属加工機械技術振興財団の研究助成金により行われた。記して深く感謝申し上げます。

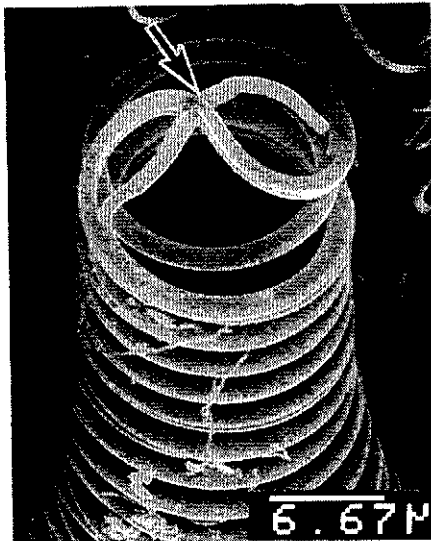


図-7 カーボンコイルの先端  
(矢印は触媒粒を示す)

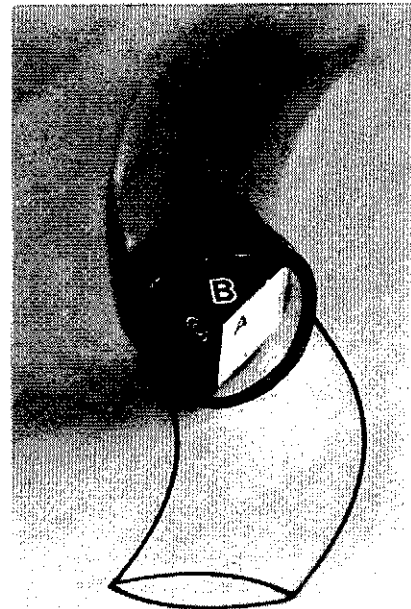


図-8 カーボンコイルの成長機構モデル  
(A, B, C は結晶面の種類を示す。  
触媒活性は、 $A > B > C$  と仮定する)

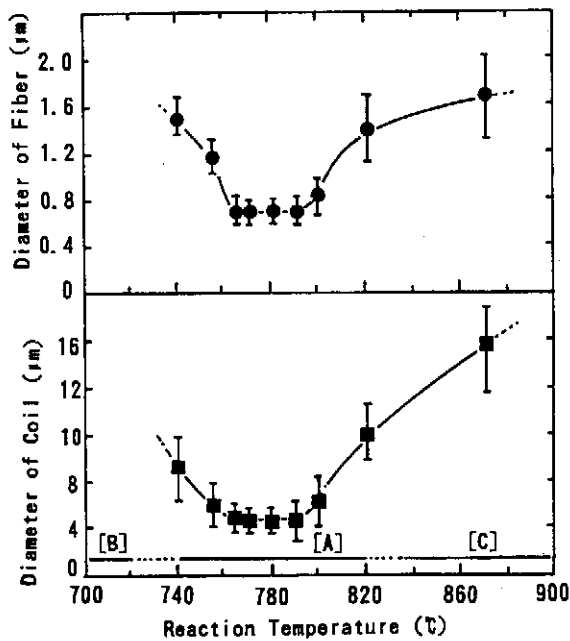


図-9 反応温度とファイバー及び  
コイル直径との関係。[A] 規則性コイル、  
[B] 粉末、[C] 不規則性コイル。

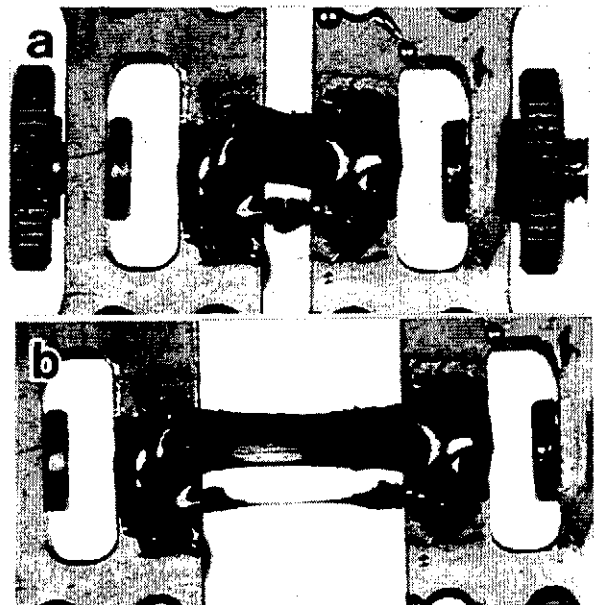


図-10 超弾力性コイルの伸びの状態  
(a) 伸ばす前、(b) 伸ばした状態

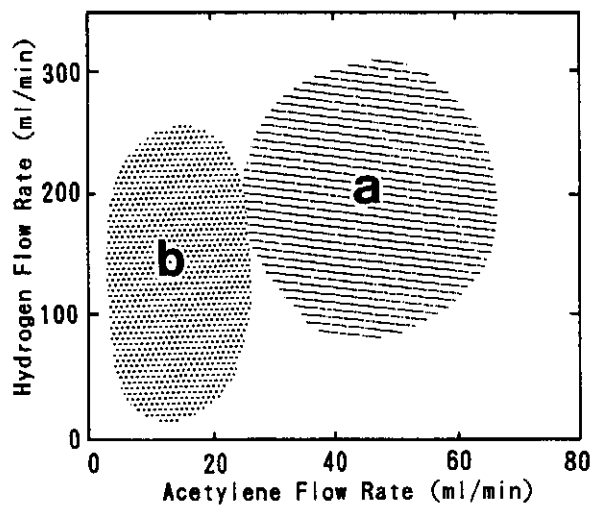


図-12 超弾力性コイルの成長領域  
(a) 規則性コイル、(b) 超弾力性コイル

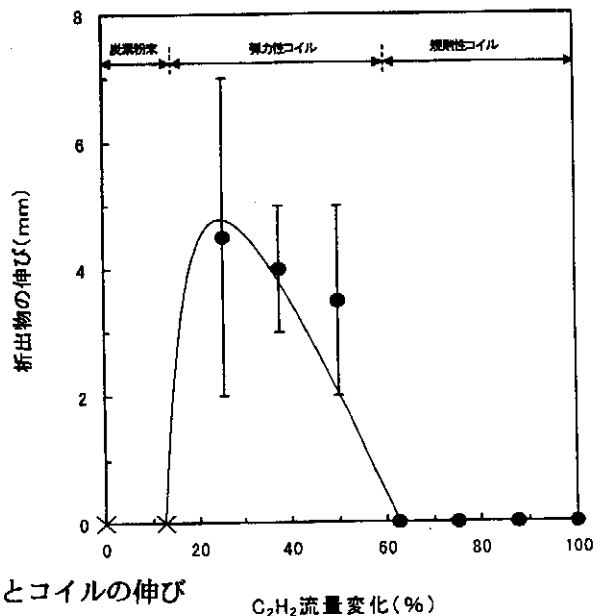


図-11  
アセチレン流量とコイルの伸び  
との関係

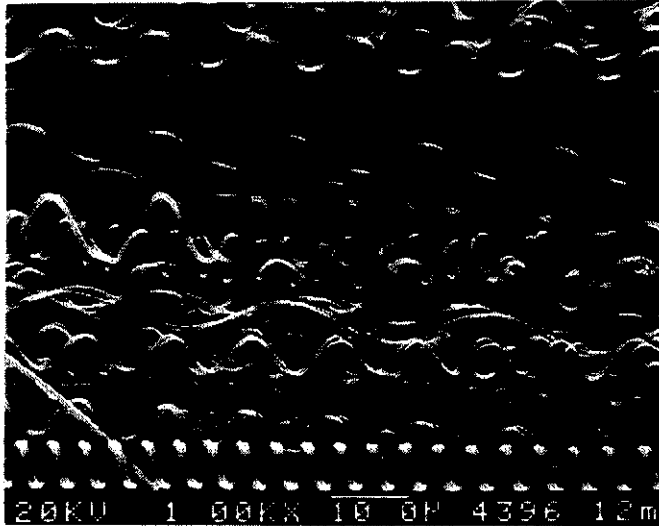


図-13 超弾力性コイルの伸びの状態  
(図-10(b)を拡大したもの)

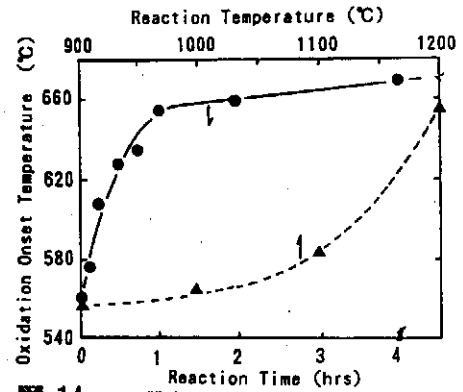


図-14 Py-C膜をコーティングしたカーボンコイルの酸化開始温度：(●) 反応温度：1200°C、(▲) 反応時間：1時間

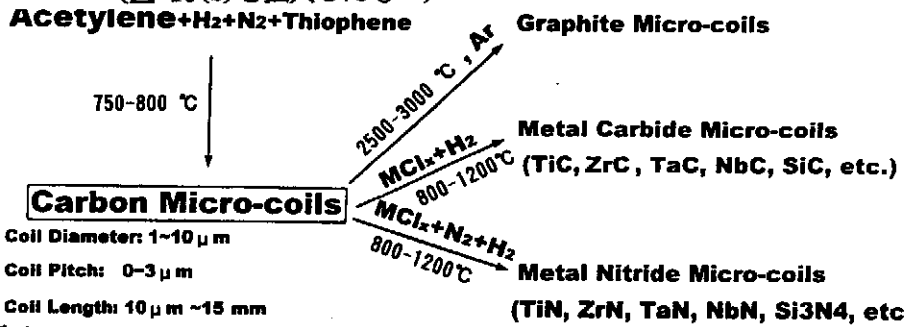


図-15 カーボンコイルの熱処理、気相拡散処理系統図

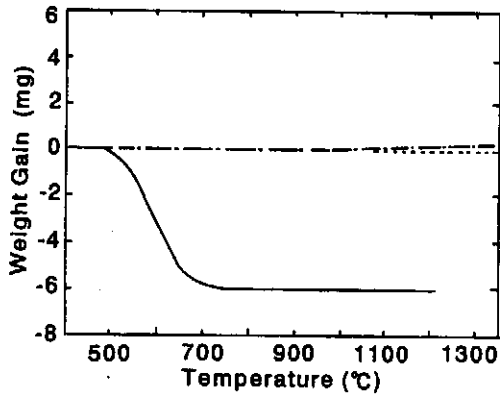


図-17 SiC化コイルの耐酸化性  
(—) SiC化コイル、(---) As-grown  
カーボンコイル

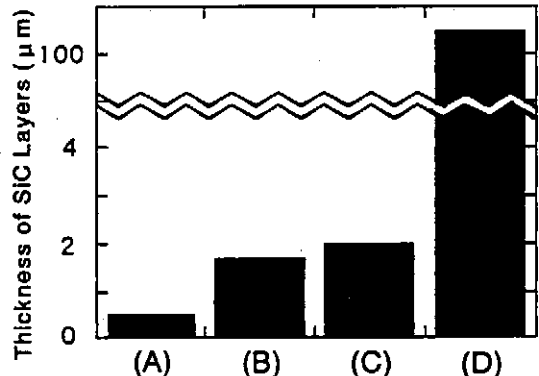


図-16 カーボンコイルの気相SiC化  
(A) as-grownカーボンコイル、  
(B) 市販のピッチ系炭素繊維  
(C) 市販のPAN系炭素繊維  
(D) グラファイト板

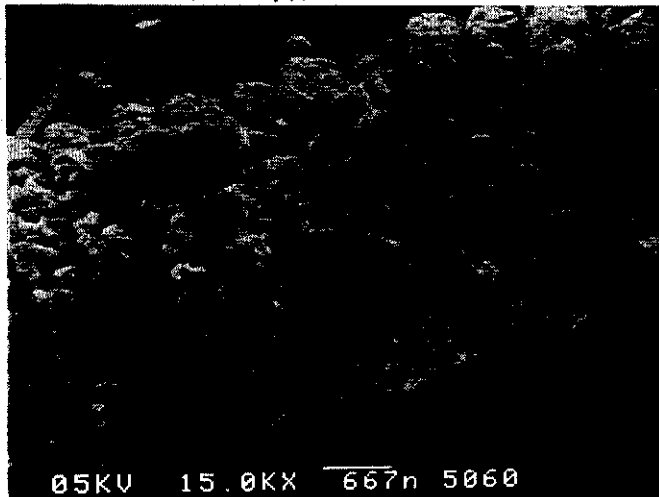


図-18 SiCマイクロコイル

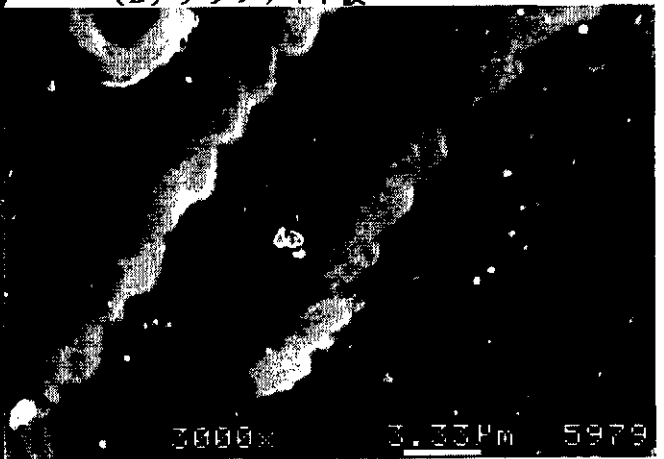


図-19 SiCマイクロコイルの研磨断面

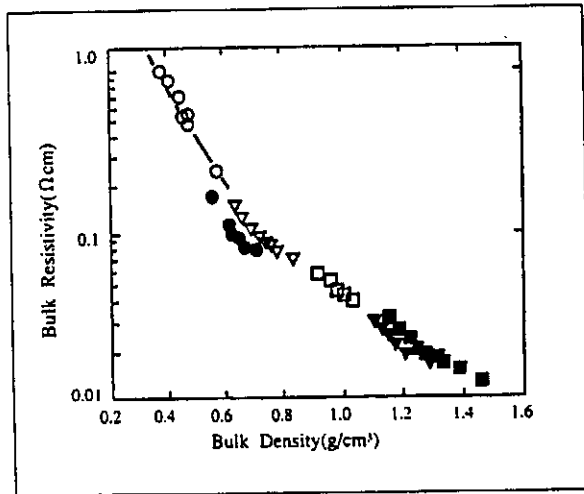


図-20 TiCマイクロコイルのバルク抵抗値  
 反応温度：1200℃、反応時間：15-120分、TiCl<sub>4</sub>  
 ガス流量：10sccm、H<sub>2</sub>：100sccm、(○)原料カー  
 ボンコイル、Ti/C比：(●)0.15、(△)0.42、(□)0.58、  
 (▽)0.82、(■)1.00

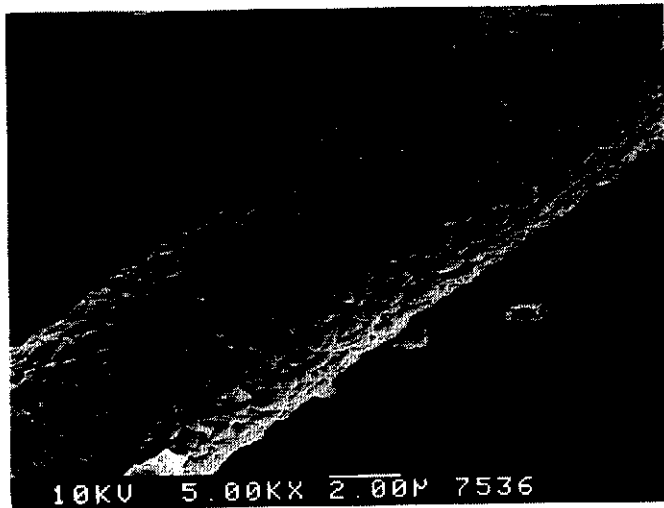


図-23 TiCマイクロチューブ

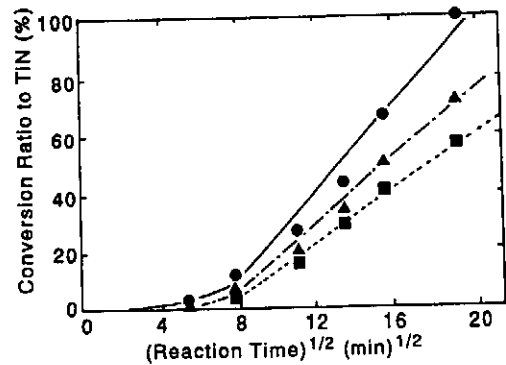


図-21 TiN化処理時間とTiN化率  
 反応温度：(■) 800℃、(▲) 900℃、  
 (●) 1000℃

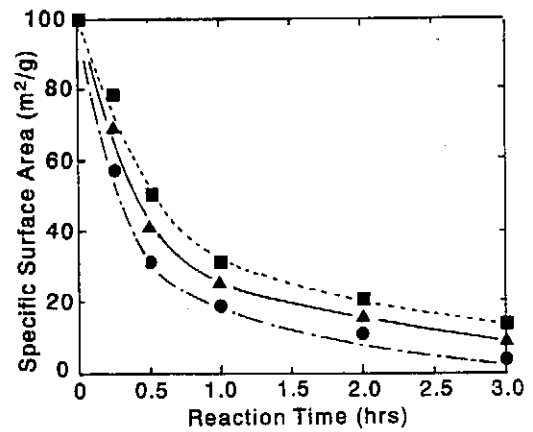


図-22 NbNコイルの比表面積  
 反応温度：(■) 1000℃、(▲) 1100℃、  
 (●) 1200℃

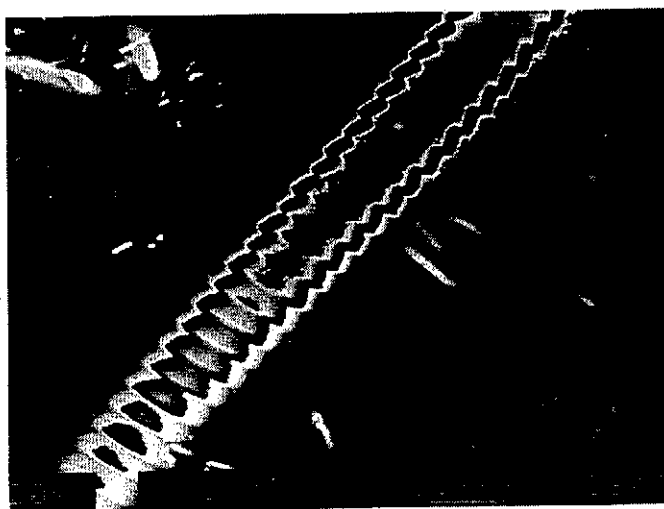


図-24 TiCマイクロチューブの研磨断面

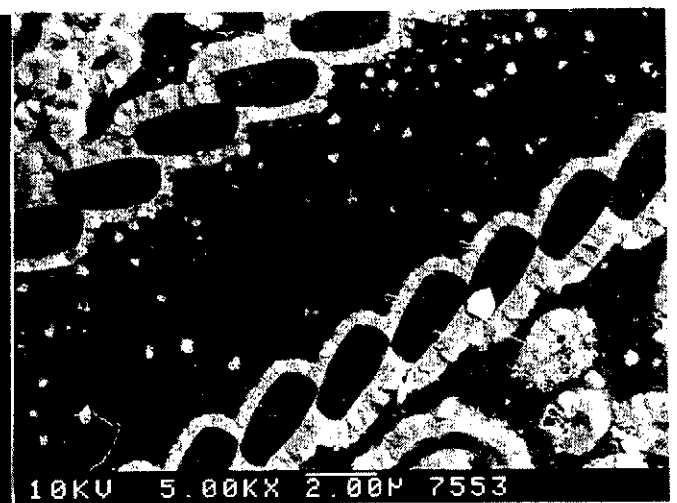


図-25 TiNマイクロチューブの研磨断面

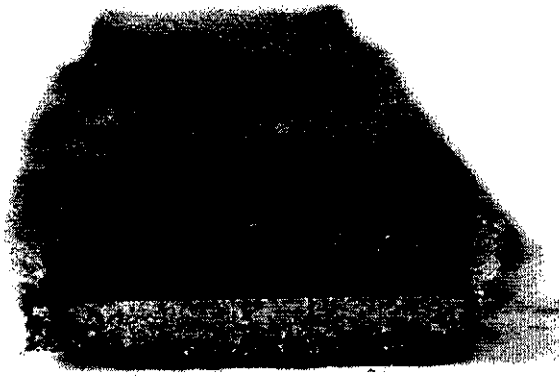


図-1 基板上に成長した As-grown の  
カーボンマイクロコイル

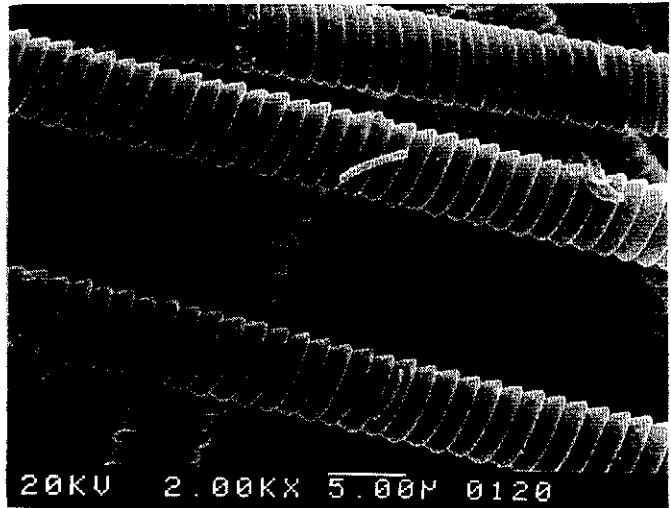


図-2 代表的な規則性カーボンコイル

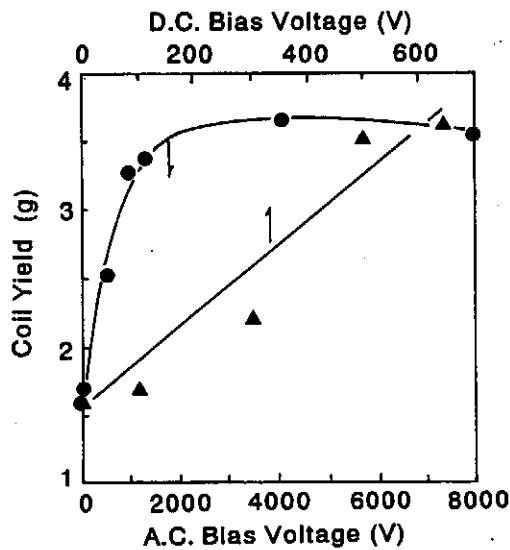


図-4 コイル成長(収率)に及ぼす  
バイアス印加効果



図-3 代表的な不規則性カーボンコイル

表-1 電磁場照射効果

外部 電磁場	バイアス(V)		コイル収率 (mg/cm <sup>2</sup> )	アセチレン 反応率(%)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
	DC	AC				
あり (AC, 100V)	-	-	12	100	1.7837	60-100
	-	1000	16-18	100	1.8551	
	400	-	14-16	100	1.8962	
無し	-	-	6	65	1.7156	40-90
	-	8000	10	64	1.7519	
	600	-	11	68	1.7891	

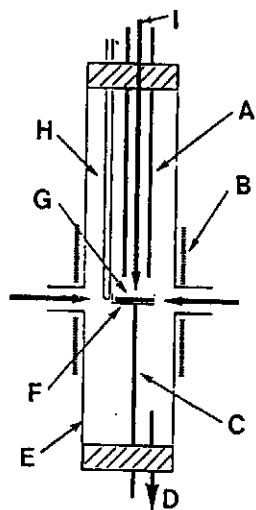


図-5 長尺カーボンコイルの合成装置。A)原料  
ガス導入管、B)ヒーター、C)可動式支持  
棒、D)排気ガス、E)反応管(内径:10mm)  
F)サセプター、G)基板、H)熱電対。

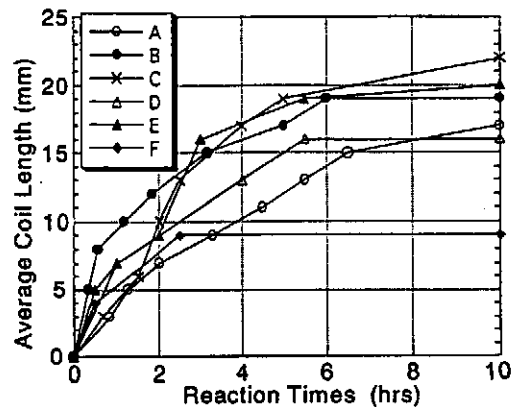


図-6 カーボンコイルの長さ(反応時間との  
関係) 触媒: Ni, 基板: A)グラファイト、  
B)Ni, C)W, D)Ti, E)Nb, F)Co