

コイル状セラミック繊維

元 島 栖 二
川 口 雅 之
岩 永 浩

炭素繊維や窒化ケイ素繊維といった新素材でつくられた超マイクロなコイルができた。このコイルはその生成機構の不思議さとともに、新しい材料としても興味深いものである。

先進複合材料と強化材

ピアノ線より強くアルミニウムより軽い“夢の繊維”あるいは“究極の繊維”といわれる炭素繊維が開発されてから約30年、炭素繊維は今や全世界で年間6000トン以上も生産され、航空・宇宙産業などの最先端技術分野における先進複合材料(advanced composite materials, ACM)の中心的新素材として不可欠の材料となっている。炭素繊維は、最近、我々の日常生活の中でも、釣竿(カーボンロッド)、テニスラケット、アーチェリー、ゴルフ用クラブのシャフト(ブラックシャフト)、スキー板などのスポーツ用品やレジャー用品に、炭素繊維強化プラスチック(carbon fiber-reinforced plastics, CFRP)として広く

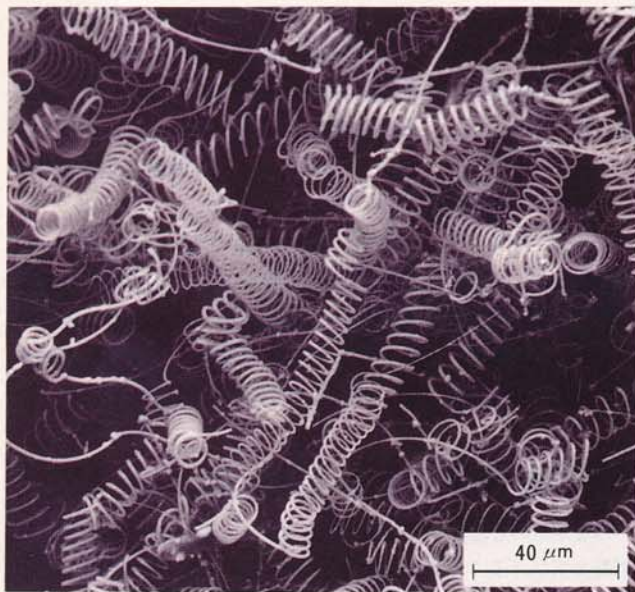


写真1 コイル状窒化ケイ素繊維

用いられており、工業材料には無縁の人たちにも広く知られるようになった。さらに最近、炭化ケイ素(SiC)、チタン酸カルシウム($K_2O \cdot nTiO_2$)、酸化亜鉛(ZnO)など、種々のセラミックスの繊維やホイスカー(ひげ状の単結晶)で強化した新しい複合材料も開発され、最先端技術分野における著しい技術革新をもたらしている。

現在、複合材料用の強化材として用いられている繊維やホイスカーは、すべて直線状か多少カールした形をしている。例外的に酸化亜鉛(ZnO)ホイスカーはテトラポット状をしているがそれぞれ1本のホイスカーをとってみると直線状である。

ところで、我々の日常生活の中でコイル状に巻いたものとして、ベッドや車のシート用スプリング、受話器のコード、洗濯機の排水管などの蛇腹の芯、あるいは金属加工の際に出る切り屑やカンナ屑などがある。またフジやアサガオなどのつる植物の多くは、他のものにくるくると巻き付きながら成長する。このようなコイル状という特徴ある形態をした素材は、工業材料として応用できないであろうか。

FRPに代表されるような直線状の繊維やホイスカーで強化したACMは、従来の材料では得られないような非常に優れた多くの特性を有している。しかし、

- 1) 強化材のマトリックス中への均一分散性が悪く、三次元的強化が困難である
- 2) 強化材のマトリックスからのプルアウト(引抜け)が起こりやすい
- 3) 伸びが小さく耐衝撃性に劣る

などの欠点も多い。これらの欠点は、強化材が直線状であることに少なからず起因すると考えられる。この直線状の強化材をコイル状にしたらどうなるであろうか。コイルを構成している

繊維の方向はその形態から考えると三次元的にあらゆる方向を向いているので、上記の1)～3)の欠点は著しく改善されるのではないかと。そんな期待からコイル状繊維の研究開発が始まった。

マイクロなコイルができた

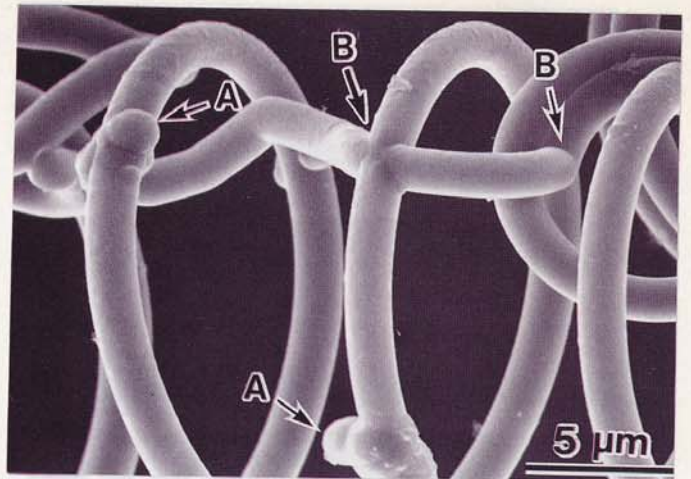
複合材料の強化材としてコイル状繊維を考えた場合、繊維の直径は数 μm 、コイル径は10 μm 以下であることが望ましい。このようなマイクロなコイルを従来の方法で作ることはきわめて困難であり、CVD (chemical vapor deposition, 化学蒸着) 法によるホイスカーの成長のような気相一段合成法が最も可能性のある方法と考えられる。

金属触媒存在下で炭化物を熱分解したり、COを不均化する($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$)と、しばしばコイル状に巻いた炭素繊維が成長することが古くから知られている。しかし、その詳細なモルフォロジー (形態) や成長機構などはほとんど明らかにされていない。炭素繊維以外に、炭化ケイ素 (SiC)、リン化ガリウム (GaP)、ヒ化ガリウム (GaAs)、ヒ化マンガン (MnAs)、硫化亜鉛 (ZnS) などについてもコイル状ホイスカーの成長が報告されている。しかし、何本かのホイスカーが偶然コイル状に巻いたという程度で、その成長は著しく気まぐれで再現性に乏しい。

筆者らは、CVD法による種々のセラミックホイスカーの合成研究の過程で、窒化ケイ素 (Si_3N_4) のホイスカーが、ある合成条件下ではコイル状に規則正しく巻いて成長することを見出した。これに引き続き、アセチレンをニッケル触媒存在下で熱分解することによりコイル状の炭素繊維が再現性よく得られ、しかも、これを変性することにより炭化ケイ素 (SiC)、炭化チタン (TiC) など種々のコイル状炭化物繊維が容易に得られることを見出した。ここではこれらのコイル状セラミック繊維の気相合成、モルフォロジー、機械的特性などについて紹介する。

セラミックスのコイルが成長する

Si_3N_4 繊維あるいはホイスカーは、CVD法、イミド分解法、モミガラを原料とする方法などにより合成されている。筆者らは反応系として $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$ 系を用い、種々の金属を触媒として、1100～1300 $^\circ\text{C}$ で黒鉛基板上に Si_3N_4 ホイスカーの成長を試みた。その結果、鉄触媒を用い1200 $^\circ\text{C}$ で Si_2Cl_6 と NH_3 を別々に基板上に供給することにより、 Si_3N_4 繊維がコイル状に巻いて成長することを見出した。この際、鉄は微粉末あるいは FeCl_3 水溶液として基板上に塗布した。得られた代表的なコイル状 Si_3N_4 繊維を写真1に示す。 Si_3N_4 繊維は、最初、基板上に垂直に成長し、その後コイル状に成長した。コイルは白色綿状で、その綿の高さは1時間で2～3 mmに達した。写真1からわかるように、ほとんどすべての Si_3N_4 繊維が大変規則正しく



こぶ状析出物(矢印 A)、コイルの枝分かれやコイル同士の交差(矢印 B)

写真2 コイル状窒化ケイ素繊維

く一定のコイルピッチ (2～5 μm) とコイル径 (10 μm) でコイル状に巻いて成長している。繊維は普通20～30回コイル状に巻いたあと、しばらく巻くのを休んで真っ直ぐに成長し、再び巻き始めるといった特徴的な成長パターンを示した。したがって1本のコイルの長さは40～150 μm であった。また繊維のところどころに(コイル状に巻いた部分にも巻かない部分にも)、必ずこぶ状の析出物や節状に太くなっている部分(写真2の矢印 A)が観察されるのも大きな特徴である。さらに、ときどきコイルの枝分かれやコイル同士の交差も観察された(写真2の矢印 B)。コイル状に巻いた繊維の直径はほとんどが0.3～2 μm の範囲にあり、これより細いとコイル状に巻けず、逆に3～5 μm 以上に太くなると不規則にカールしてラーメン状に成長する傾向が認められた。

左巻き、右巻きのコイル

コイル状 Si_3N_4 繊維の巻き方向には左巻きと右巻きの両方があり、その割合は右巻きが少し多い。ごくまれに同一のコイルの中で、途中で巻き方向が突然変化しているものが観察された。たとえば写真3のコイルでは、左のほうから成長してきて、最

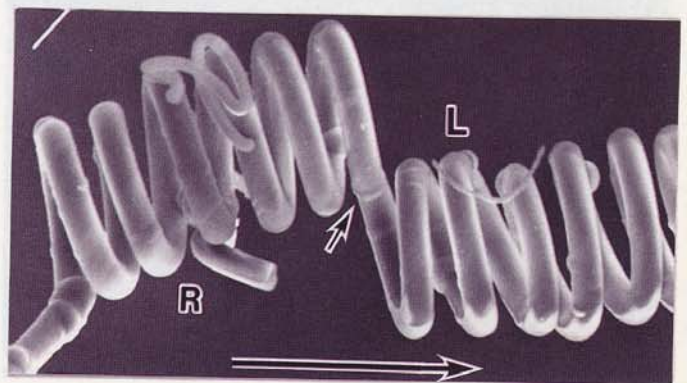
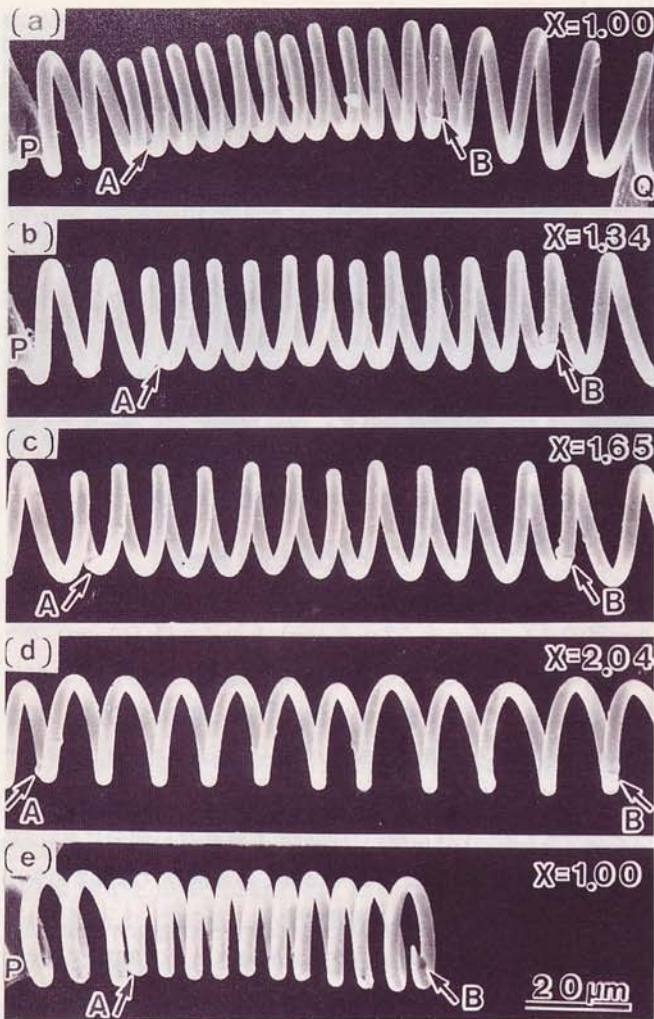


写真3 コイル状窒化ケイ素繊維の巻き方向の変化



a) 伸ばす前の状態, b) 1.34 倍伸ばした状態, c) 1.65 倍伸ばした状態, d) 2.04 倍伸ばした状態, e) d) 以上に伸ばしたとき, B 点で切れて元の長さに戻った状態, X は伸び率 (倍率) を示す

写真4 コイル状窒化ケイ素繊維のスプリング特性

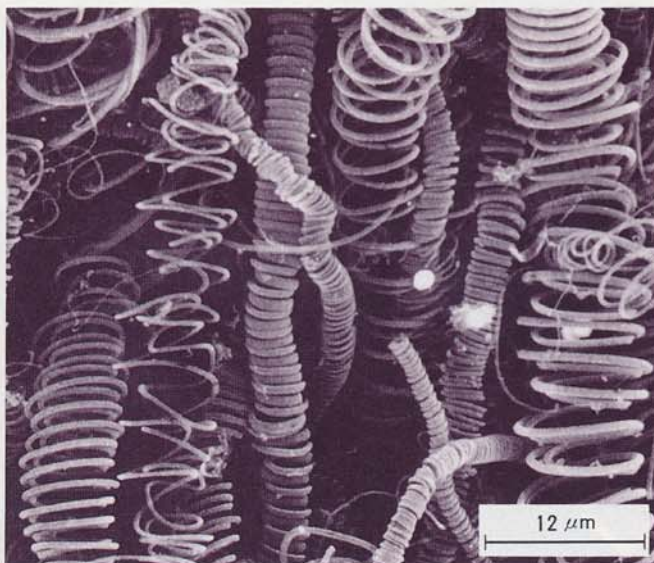


写真5 コイル状炭素繊維

初右巻きであったものが、矢印のところ突然左巻きとなっている。このように巻き方向が途中で変化したものは大変珍しい。日常生活の中で右巻きのものとして、髪の毛(8割以上)、ジェットコースター、ネジ、ボルト、ナットなどが、また左巻きのものとして、しめなわ、トラック競技、床屋のサインポール、トイレの水、北半球の台風、海の渦巻き、子供の回転遊具(メリーゴーランドなど)が上げられる。つる植物の中では、右巻きに巻くものとして、ノダフジ、クズ、アケビ、サルナシ、マタタビ、キウイフルーツ、ツルシノブなどが、また左巻きのものとして、ヤマフジ、アサガオ、ヒルガオ、ヨルガオ、スイカズラ、ヘクソカズラなどが知られている。しかし、巻き方向を途中で変化させるものは皆無か、あっても、きわめてめずらしい。なぜあるものは右巻きにのみ、他のものは左巻きにのみ巻くのであろうか？ また、なぜ巻き方向が突然変化するものであろうか？ このような左巻き、右巻きに関する研究をするのもまたロマンがあって楽しい。

コイル状 Si_3N_4 繊維は、X線回折および電子線回折から非晶質であることが確認された。一方、同じ反応系と反応温度で、触媒として鉄以外の金属を用いて得られた直線状のホイスカーは結晶性の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ であった。また直線状あるいは折れ曲がったホイスカーの中には、その中心部は単結晶でその周囲は非晶質である特異的な“芯結晶”も観察された。文献に見られる SiC 、 GaP 、 MnAs などのコイルはいずれもホイスカーあるいは結晶であり、 Si_3N_4 のコイルの場合のような非晶質のものは報告されていない。

伸び縮みするセラミックス

写真1を見ると、誰しも「このセラミックスのコイルは伸び縮みするのであろうか」という素朴な疑問を抱くであろう。そ

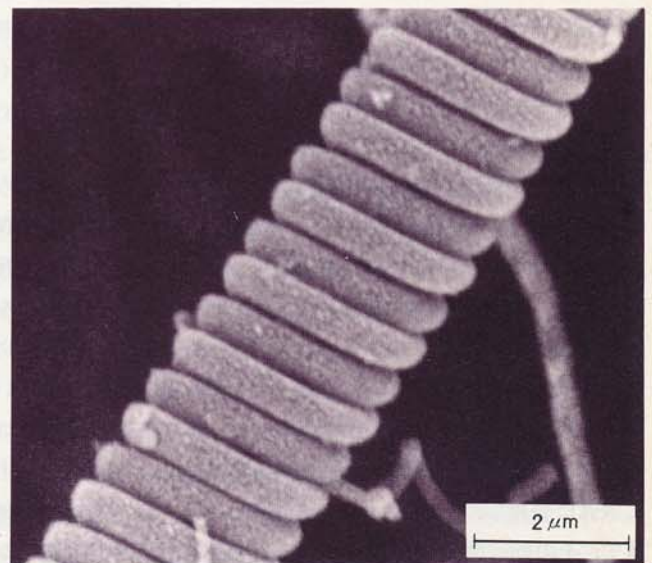


写真6 規則的に巻いたコイル状炭素繊維

ここで、長さ約 $100\ \mu\text{m}$ のコイルの両端を顕微鏡下で電子顕微鏡用平行メッシュに接着し、両端を少しずつ伸ばしてはもどす実験を試みたところ、写真4のように、少なくとも元の長さの2倍まで弾性的に伸び縮みすることがわかった。通常の金属製コイルまたはスプリングの伸び率はせいぜい数十%であり、それ以上伸ばすと塑性変形して元の長さに戻らないことを考えると、この Si_3N_4 製マイクロコイルは著しく弾力性に富んだコイルであることがわかる。

長さ $1\ \text{mm}$ 以下の繊維の強度を直接測定することは非常に困難であり、これまでほとんど行われていない。筆者らは最近これが可能な引張り試験法を開発し、このマイクロコイルの強度を測定した。その結果、剛性率 $G=130\sim 160\ \text{GPa}$ (G (ギガ) = 10^9)、最大せん断応力 $\tau_{\text{max}}=3.3\sim 4.0\ \text{GPa}$ であった。一般の直線状の非晶質 Si_3N_4 繊維の引張り強度は $2.5\ \text{GPa}$ であるので、このコイルの引張り強度は、これらよりかなり大きいと考えることができる。

炭素繊維が巻く

炭素繊維は航空・宇宙機用構造材料、工業用あるいはスポーツ用品やレジャー用品などに幅広く応用されている。現在製造されている PAN 系炭素繊維（ポリアクリロニトリルを原料とする）やピッチ系炭素繊維（ピッチを原料とする）あるいは気相成長炭素繊維は、いずれも直線状でありコイル状のものはみられない。筆者らはニッケル微粉末を触媒としてアセチレンを 700°C 前後で熱分解すると、コイル状の炭素繊維が得られ、しかもこれは2本のコイルが互いに絡み合うように巻いた組合せコイルであることを見出した。写真5に、得られた最も代表的なコイル状炭素繊維を示す。この炭素繊維は、 Si_3N_4 の場合と異なり、繊維の直径、コイル径、コイルピッチなどは一般にかなりの幅をもっており、また1本のコイルの中でも径やピッチが突然大きくなったり小さくなったりすることが多い。しかしごくまれに、写真6のような大変規則的なコイル径とピッチをもったコイル状繊維も観察された。

写真7は興味あるコイルパターンを示す。まず繊維がピッチ a でコイル状に巻き、このコイルがさらに大きなピッチ b で再びコイルに巻いている。いわば二重コイルである。また、多くのコイルの中心部は普通空洞で何も入っていないが、ときどき（親）コイルの中心部にコイル径の小さな別の（子供の）コイルが1本あるいは2本入っていることがある（写真8）。ここで特に注目して戴きたいのは、外側の親コイルも内側の子供コイルも、ともに2本のコイルが対となって1本のコイルを形成しているらしいという点である。

コイルの構造

コイルの構造を明らかにするため、まず写真6のような規則

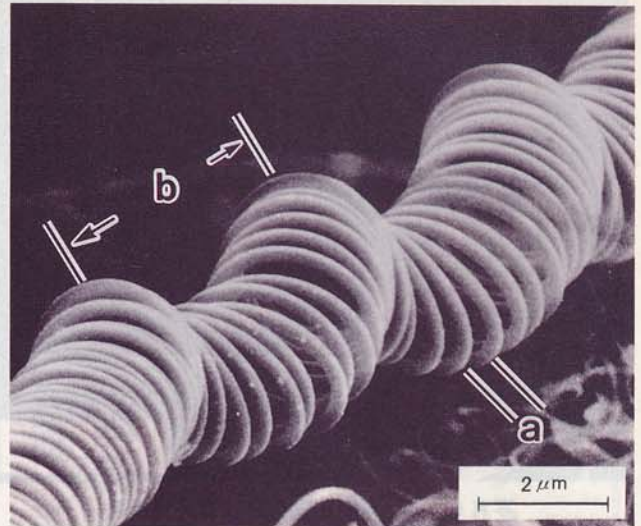


写真7 二重コイル

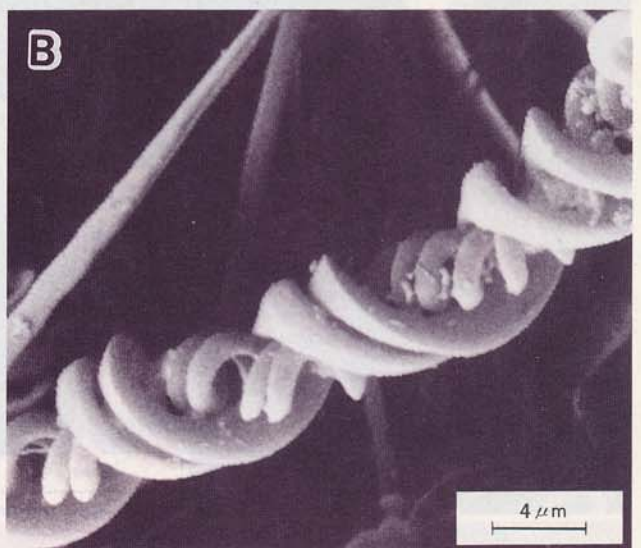
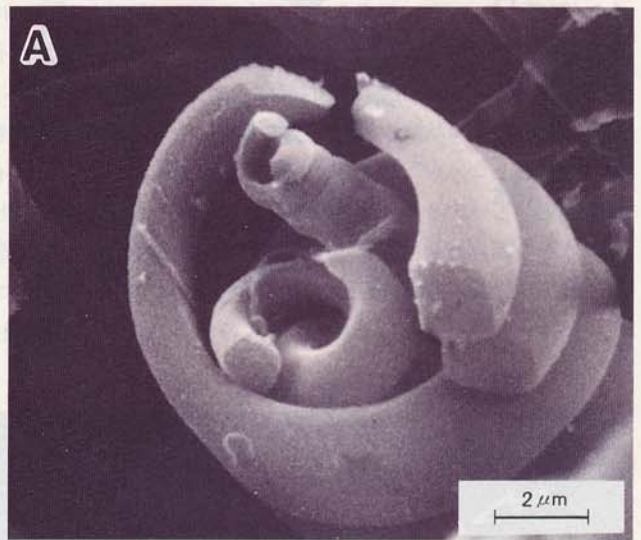


写真8 親コイルと子供コイル (A, Bとも)

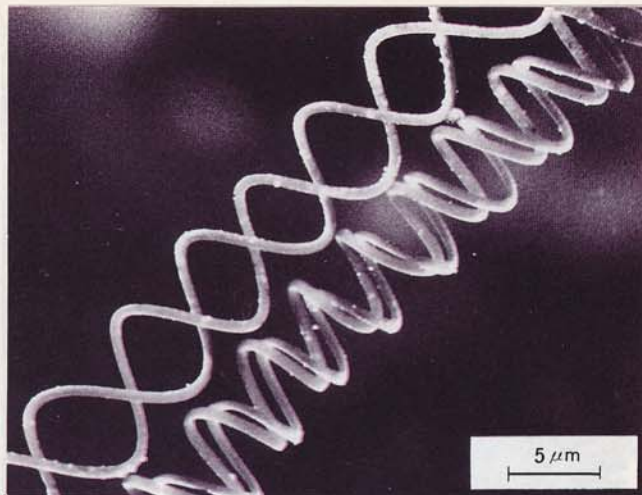


写真9 コイル状炭素繊維のらせん構造

的なコイル径とピッチをもった規則性コイルを少し引伸ばしてみた(写真9の左側)。写真9は、2本の繊維が対となり、これが互いに規則的に絡み合いながらコイル状に巻いて1本のコイルを形成しており、あたかもDNAのらせん構造のようである。ほとんどのコイル状炭素繊維がこのように2本の繊維からできた“組合わせコイル”であり、1本の繊維のみからできたコイルは大変珍しい。2本のコイルが互いに組合わされるので、ときにはその組合わせにずれが生じることが当然予想される。写真10にそのずれた組合わせコイルの例を示す。ほとんど同じコイルピッチと径をもった2本のコイルの中心軸がずれて組合わ

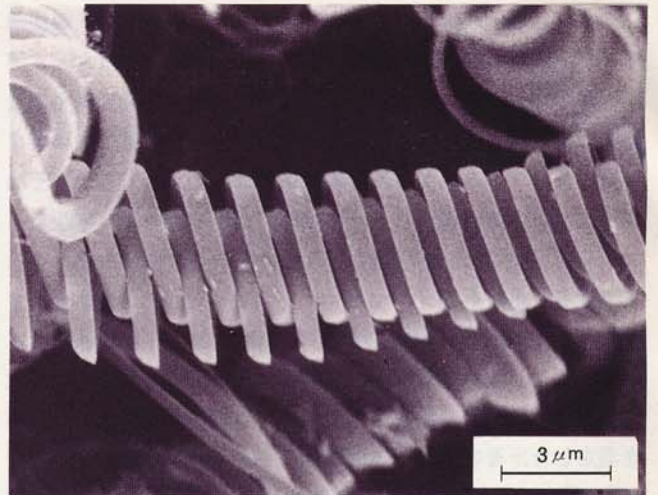
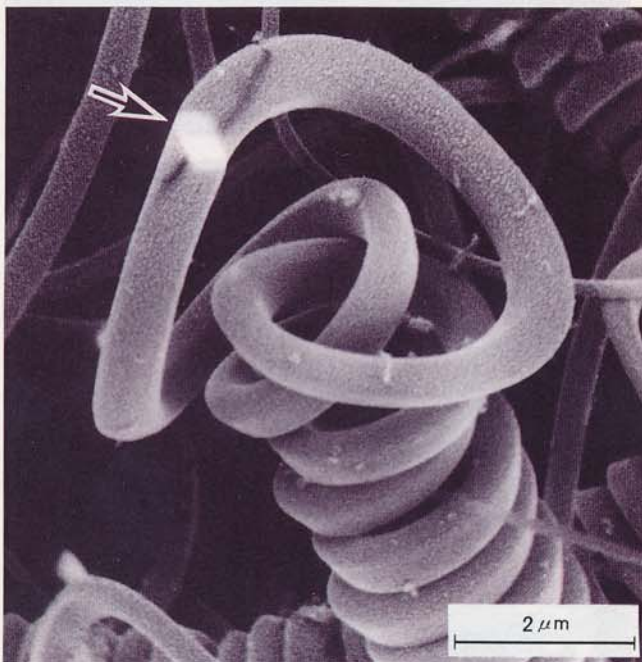


写真10 コイル軸がずれて重なった2本のコイル状炭素繊維

さってできていて、まるでウォームギアのようである。この写真からも、コイル状炭素繊維は2本のコイルの組合わせコイルであることがわかる。このような視点から写真5をながめると、非常に不規則なコイルでも1本おきにながめるとわりあい規則的であることがわかる。

コイルの先端にダイヤモンド(?)あり

コイルの先端部分はどうなっているのだろうか。写真11に代表的なコイルの先端部分を示す。先端部分はほとんどの場合、8の字状の輪となっており、その輪の中心部にダイヤモンド状



菱形の白い部分(矢印)はニッケル粒子
写真11 コイル状炭素繊維の先端部分

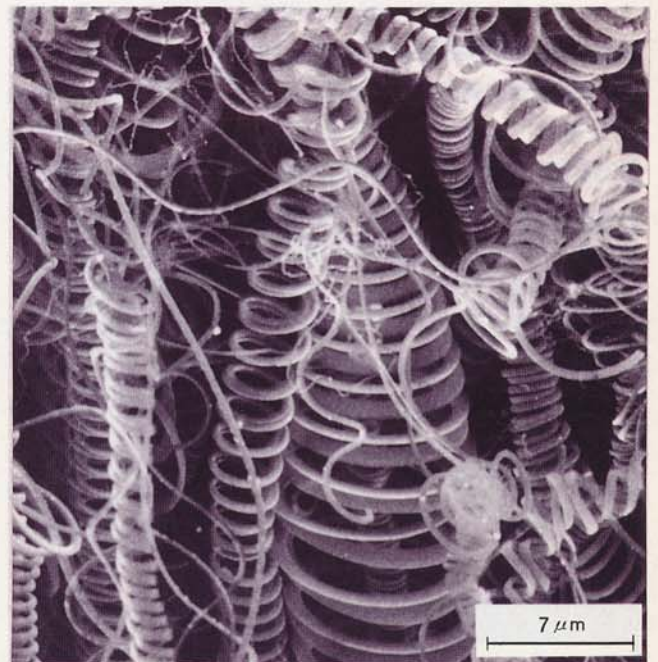


写真12 黒鉛化コイル状炭素繊維

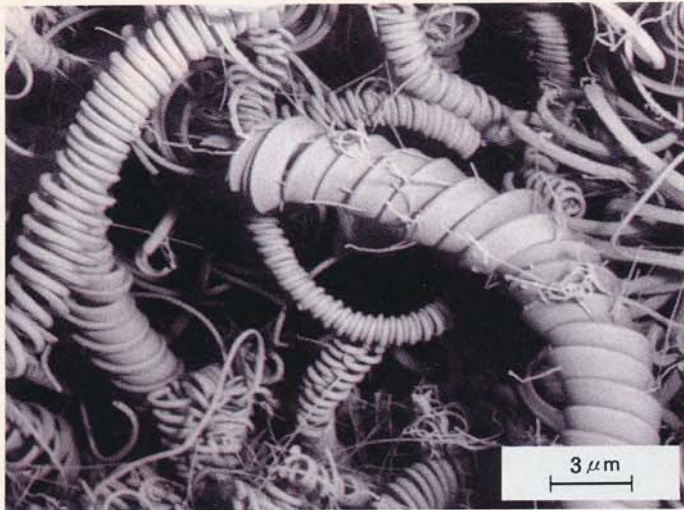


写真13 コイル状炭化ケイ素 (SiC) 繊維

に輝く部分が観察された(矢印)。これは触媒に用いたニッケル粒であり、コイルはこれを起点とする2本のコイルから構成されていることがわかる。すなわちコイル状炭素繊維は、1個のニッケル触媒粒から成長した2本の繊維が互いに絡み合ってコイル状に巻きながら成長したものであると考えられる。しかし、なぜ繊維がコイル状に巻くのか、しかも2本のコイルがなぜ互いに絡み合いながら成長するのか、その成長機構はなぜである。

伸び縮みする炭素繊維

コイル状炭素繊維の固まりはかなりの弾力性を示すので、コイル1本1本もかなり伸び縮みするものと考えられる。そこでSi₃N₄の場合と同様な方法で伸び率を測定した。その結果、伸び率が3倍以内であれば完全弾性的に伸び縮みすることがわかった。それ以上伸ばすこともできるが、この場合、多少歪みが残り、元の長さまで戻らない。たとえば直線に近い4.5倍まで伸ばすとコイルは約2倍に伸びた状態までしか戻らない。

コイルは永遠に変わらず

700°C前後の比較的低い温度で得られるコイル状炭素繊維は非晶質あるいは非常に乱れた黒鉛構造をしている。このコイル状炭素繊維をアルゴン中2800°Cで熱処理して黒鉛化した。得られた黒鉛化コイル状炭素繊維の例を写真12に示す。元の炭素繊維のコイル形態は高温の熱処理後もまったく変化していないことがわかる。

さらに炭素は耐酸化性が劣っているのでこれを改善するために、気相拡散処理法によりこれをSiCに変性することを試みた。写真13はコイル状炭素繊維をSi₂Cl₆+H₂+Ar雰囲気中、1300°Cで1時間処理して得たコイル状SiC繊維である。この場合も元のコイル形態は完全に保たれていることがわかる。すなわちコイル状炭素繊維のコイル形態は、どんな処理を行っても

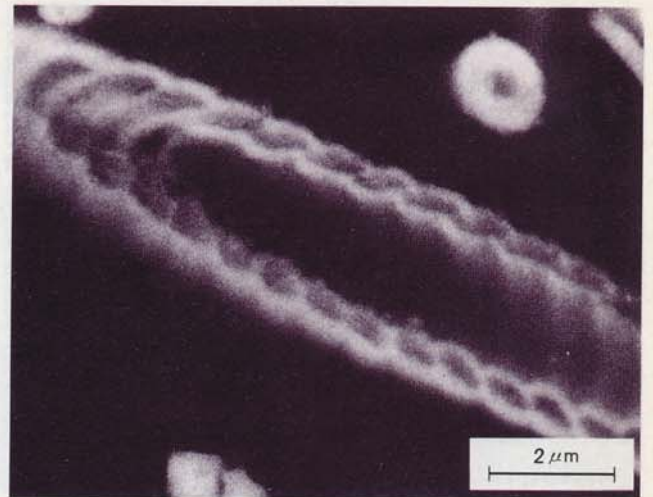


写真14 コイル状炭化チタン (TiC) 繊維の縦断面

いつまでも変わらず完全に保持されることがわかる。

写真14は、写真6のような規則的なコイルをTiCl₄+H₂+Ar雰囲気中、1200°Cで2時間処理して得られたコイル状TiC繊維の縦断面写真である。処理時間が短かったためコイル表面のみが炭化チタン化されているが、その際、隣同士のコイルがくっついてパイプ状になったものである。まさにマイクロな超硬性TiCパイプである。

おわりに

CVD法により得られたSi₃N₄、炭素、黒鉛、SiC、TiCなどのコイル状繊維について、そのモルフォロジーを中心に紹介した。コイル状セラミック繊維を複合材料用強化繊維として用いた場合、従来大きな問題とされていた三次元的加工の困難さや繊維のマトリックスからのプルアウトなどの問題も著しく改善されるものと期待できる。さらにコイルという特徴ある形態を利用したパッキング、フィルター、マイクロ素子など種々の応用も期待できる。すでに述べたようにコイル状炭素繊維は、かなり再現性よく合成できる上、これを原料としてSiC、TiCなどの炭化物のコイル状繊維が容易に合成できるという特長がある。コイル状セラミック繊維に関する研究は緒についたばかりである。今後活発な研究、開発が行われ、さらに新しいコイル状繊維が合成され、これまでにないまったく新しい素材群として大いに発展することを期待している。

参考文献

- 1) S.Motojima, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1001 (1989).
- 2) S.Motojima, et al., *J. Cryst. Growth*, **96**, 383 (1989).
- 3) S.Motojima, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 321 (1990).
- 4) H.Iwanaga, et al., *J. Cryst. Growth*, **100**, 271 (1990).
- 5) 岩永 浩, 岩崎 武, 元島 栖二, 表面技術, **41**, 578(1990).