

資 料

特集 無機フィラーⅡ

新しい繊維状無機フィラー*

——コイル状セラミックファイバー——

元 島 栖 二・川 口 雅 之・岩 永 浩**

種々のセラミックス系ファイバーやホイスカーで強化した繊維強化複合材料は航空・宇宙用や工業用ばかりでなく、スポーツ・レジャー用品等に至るまで幅広く応用されている。最近、さらに新しいファイバーやそれらを用いた新しい複合材料の開発が精力的に進められており、それらの進歩発展は最先端技術分野における革命をもたらす可能性も秘めている。とくに最近の航空・宇宙産業におけるめざましい進歩発展は、炭素繊維およびアラミド繊維(ケブラー)を用いた先進複合材料(Advanced Composite Materials, ACM)の開発に負うところが大きく、その重要性は今後ますます高まっていくものと考えられる。

炭素繊維は、現在ピッチ系およびPAN系のものが工業化されており、さらに気相成長炭素繊維の工業化も検討されている。これらの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。炭素繊維強化複合材

料(CFRPなど)はACMとして非常に多くの特長があるが、①繊維がマトリックスから抜けやすい(プルアウト)、②機械的特性に異方性がある、③伸びが小さく耐衝撃性が低い等の問題点もある。これらの欠点は繊維が直線状であることに少なからず起因する。直線状の繊維をコイル状にすることにより、これらの欠点はいずれもいちじるしく改善されることが期待できる。

著者らは、最近、CVD法によるホイスカー合成の研究過程で、コイル状に巻いた窒化ケイ素ファイバーが合成出来ることを見出した^{1),2)}。またアセチレンの熱分解によりコイル状のカーボンファイバーが再現性良く合成でき、さらにこのコイル形態を完全に保持したままコイル状の炭化ケイ素や炭化チタンファイバーに変性できる事を見出した^{3),4)}。コイル状ファイバーの合成例は、その他、表1に見られるようなGaP, GaAs, MnAs, ZnS等について報告されているだけで非

表1 コイル状ファイバー, ホイスカー

化合物名	原料	添加物 (不純物)	反応温度 (℃)	基板	コイル形態	文献
Si ₃ N ₄	Si ₂ Cl ₆ +NH ₃ +H ₂	Fe	1200	グラファイト	コイル状非晶質ファイバー	1, 2
SiC	CH ₃ SiCl ₃ +H ₂		1400-1430	グラファイト	コイル状結晶	5
	SiO+CO	NaCl	1500		スプリング状ウイスカー	6
Carbon	C ₂ H ₂ +Ar	Ni	500-700	グラファイト, 石英	コイル状非晶質ファイバー	3, 4
GaP	Ga+GaP+H ₂ O				コイル状ウイスカー	7
GaAs	Ga+AsCl ₃ +H ₂				コイル状結晶	8, 9
MnAs	Mn+As		750-940	石英	らせん状ウイスカー	10
ZnS	ZnS		1100-1200		スパイラルおよびコイル	8
Cu, Cu-α-Cu-Zn合金	CuCl+Zn		650		らせん状, じゃばら状	11
(Sr, Ba)CO ₃	(ゾルゲル法)				組みひも状	12

*New Fibroid Inorganic Fillers
—Coiled Ceramic Fibers—

**Seiji MOTOJIMA, Masayuki KAWAGUCHI
and Hiroshi IWANAGA

常に少ない。またその詳細なモルフォロジーや成長メカニズムについての検討もほとんど行われていない。
本稿では、著者らの研究室で最近合成されたセラミ

ックス系のコイル状ファイバーについて、その合成法、モルフォロジー、スプリング特性等について紹介する。

1 コイル状窒化ケイ素ファイバー

著者らは、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{-NH}_3\text{-H}_2$ 系から鉄不純物を塗布したグラファイト基板上に、 1200°C でコイル状(またはス

プリング状)に規則正しく巻いた窒化ケイ素ファイバーを合成することに成功した^{1),2)}。図1に得られた代表的なコイル状窒化ケイ素ファイバーを示す。ファイバーは白色綿状でその固まりの高さは反応時間30分で2~3mmに達した。ほとんどすべてのファイバーが大変規則正しく、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いる。普通20~30回コイル状に巻いた後、しばらく巻くのを休んで真直ぐに成長し、その後再び巻き始めるという共通の成長パターンを示した。ファイバーの所どころに(コイルに巻いた部分にも巻かない部分にも)かならずといってよい

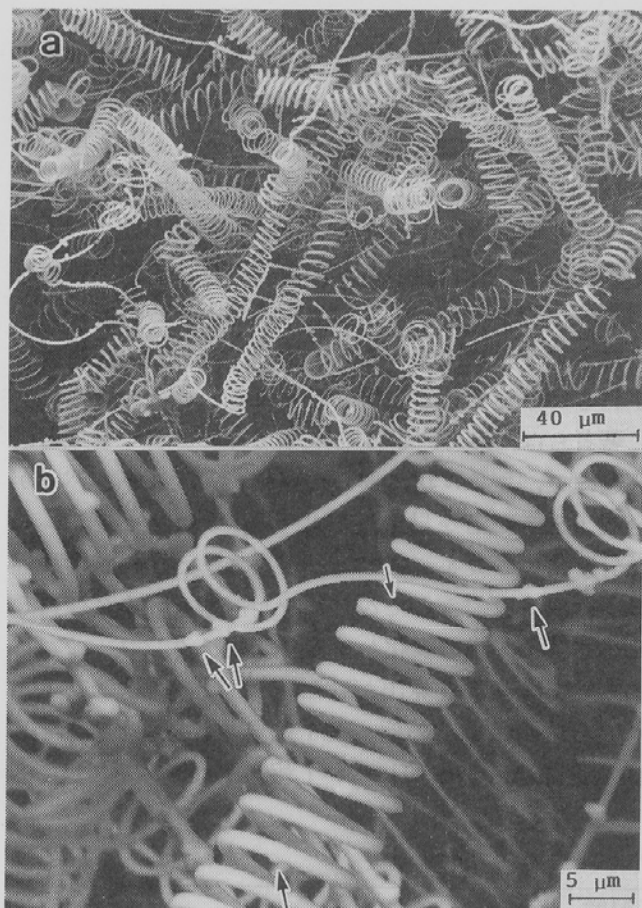


図1 コイル状窒化ケイ素ファイバー(a)とその拡大図(b)。 (b)の矢印は瘤状析出物を示す

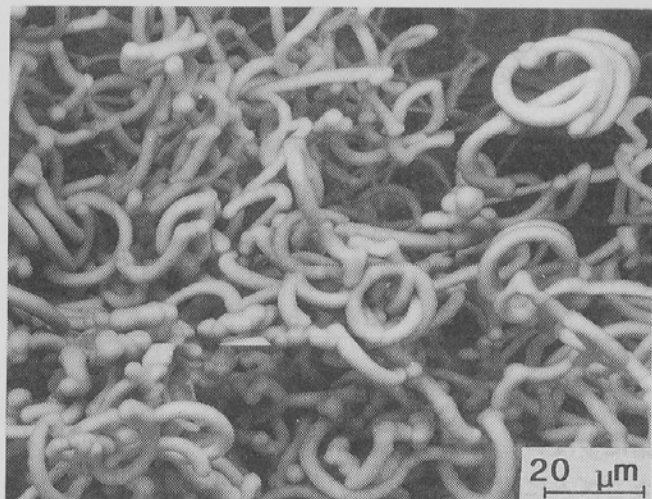


図2 太い窒化ケイ素ファイバー

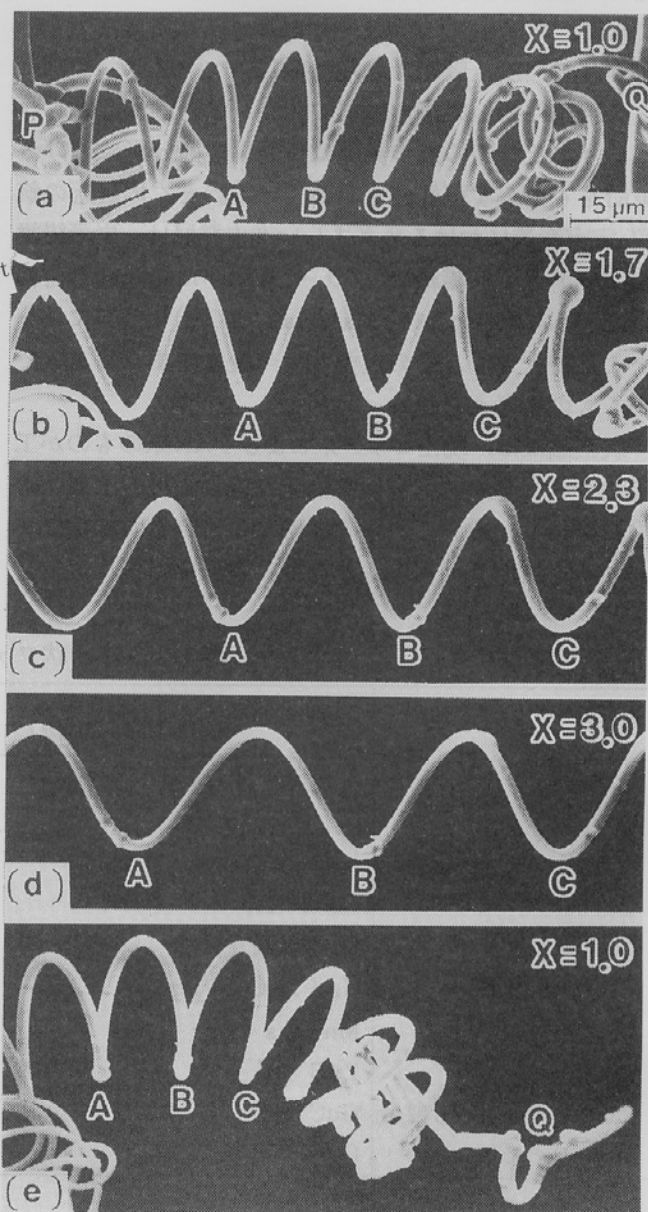


図3 コイル状窒化ケイ素ファイバーのスプリング特性。(a)はコイルを伸ばす前の状態を示す。(X)は伸び率を示す。また(e)は(d)で3倍まで伸ばした後もとの長さにもどった状態を示す

くらい瘤状の析出物(図1 b, 矢印)や節状に太くなっている部分が観察されるのも大きな特長である。さらに時どきコイルの枝分れや交差も観察された。ファイバーの直径はほとんどが $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、これより細いとコイル状に巻けず、逆に $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 以上に太くなると図2のように不規則にカールしてラメン状に成長する傾向が認められた。このファイバーは、非晶質であるが高温で結晶化してもコイル形態はそのまま保たれている。

このコイル状窒化ケイ素ファイバーは、普通の金属製バネやスプリングのように伸び縮みすることが見出された。図3にコイルの両端((a)のPとQ)を電顕用の平行メッシュ上に接着し、両端を少しずつ伸ばした時の伸び率(X)を示す。(d)は伸ばす前のファイバー(a)のA-B(またはB-C)間が3倍($X=3$)に伸びていることを示す。これ以上伸ばすとファイバーが接着剤で固定した部分ではずれてしまい、(e)のように縮んで元の長さに戻った。3倍以内であれば何回でも切れずに伸び縮みが可能である。すなわちこのコイル状窒化ケイ素ファイバーは極めて優れたスプリング特性がある事がわかる。

2 コイル状カーボンファイバー

金属触媒存在下で炭化水素を熱分解したり一酸化炭素を不均化させると、時どきコイル状に巻いたカーボンファイバーが得られる事が古くより知られている^{13)~19)}。しかし、その再現性と収率が悪かったため工業的にはほとんど顧みられなかった。最近、鉄触媒を用いベンゼンを熱分解することにより、高弾性のカーボンファイバーを高収率で合成する方法が開発された^{20), 21)}。しかしコイル状ファイバーの成長は全く報告

されていない。

著者らは、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、最高収率30%でコイル状カーボンファイバーが再現性良く得られることを見出した⁴⁾。図4はニッケル板を触媒および基板として用い、アセチレンを 800°C 以下で熱分解して得られたコイル状のカーボンファイバーである。多くのファイバーがコイル状に巻いて成長している。しかし、コイル形態は不規則でコイルの長さも短くまた収率も大変低い。一方、ニッケルの粉末(平均粒径 $5 \mu\text{m}$)を用いると比較的規則正しく巻いた長いコイル状ファイバーが割合高い収率で得られる。コイルの固まりの高さは、反応時間が1時間では約5 mmに達した。図5にニッケル粉末を用いて得られた代表的なコイル状ファイバーを示す。ファイバーの直径は $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、コイル径は $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲のものが多く、個々のファイバーについてみるとこれらの値は割合一定しており、しかも反応温度、

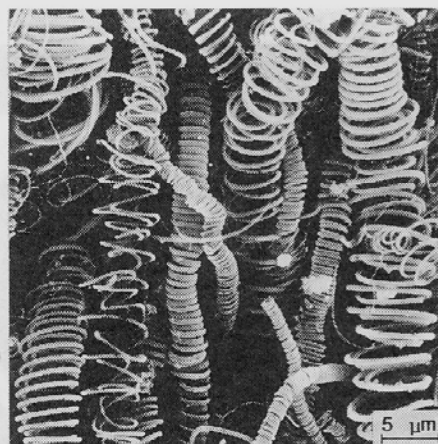


図5 ニッケル粉末を用いて得られたコイル状カーボンファイバー

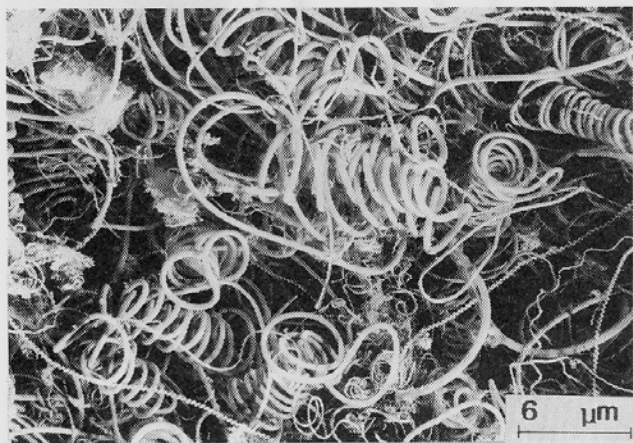


図4 ニッケル板上に成長したコイル状カーボンファイバー

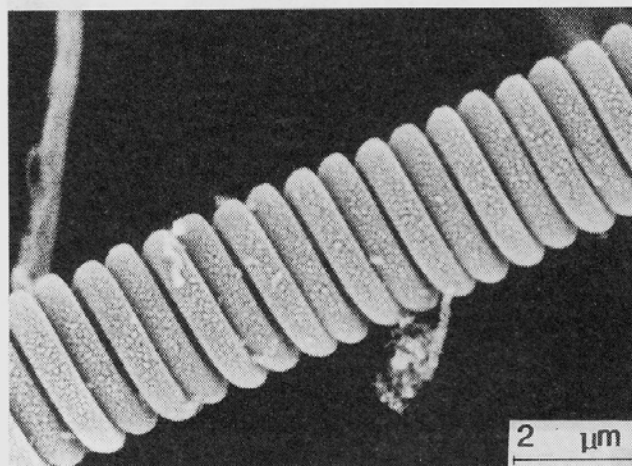


図6 規則正しく巻いたコイル状カーボンファイバー

反応時間、ガス流量などの反応条件には依存しない。一方、コイルの平均長さは反応時間が30分では100~150 μm 、1時間では200~350 μm であり、最大で1~2 mm のものが得られた。図6に非常に規則正しくち密に巻いたコイル状ファイバーを示す。コイルの中央はほとんどの場合空洞であるが、ときにはこの中にさらに細かいコイルが1本または2本詰まって成長している場合もある(図7 a)。さらにコイル同士の交差も観察された(図7 b)。ほとんどのコイル状ファイバーは、2本のコイルがペアとなり互いに絡み合いながら巻いて1本のコイルを形成している(図8 a)。コイルの先端部分は8の字形のループとなっており、ループの中央部には触媒に用いたニッケル粒が観察された(図8 b, 矢印)。ファイバーは、このニッケル粒を成長点とし、左右に2本のファイバーがコイル状に巻きながら成長すると同時に、互いに絡み合って1本のコイルを形成するものと考えられている。しかし、なぜコイル状に

巻くのか、しかも2本のコイルが互いに絡み合って巻くのかは明らかではない。

コイル状ファイバー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ことが予想される。そこで窒化ケイ素の場合と同様の方法で伸び率(X)を測定した。その結果、伸び率が3倍までであれば完全弾性的に伸び縮みが可能であることがわかった。しかし、それ以上伸ばすと多少歪みが残る元の長さまで戻らない。例えば、図9からわかるように、直線に近い4.5倍(d)まで伸ばすとコイルは約倍近く(e, $X=1.8$)伸びた状態までしか戻らない。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%であることを考えると、このコイル状カーボンファイバーはコイル状窒化ケイ素ファイバーと同様にいちじるしく弾力性に富んだコイルであることがわかる。

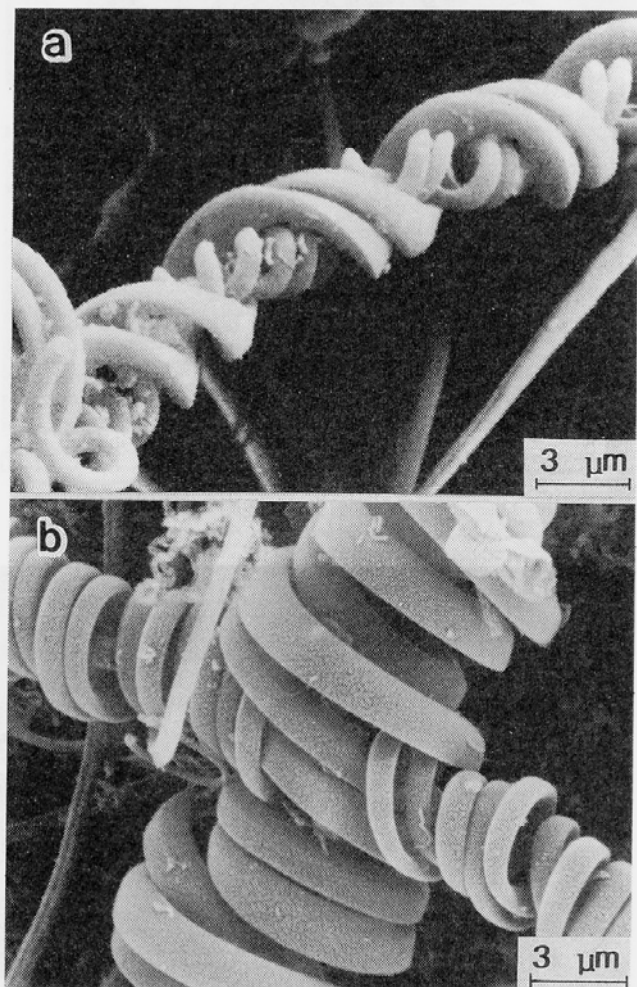


図7 コイル状カーボンファイバーの二重成長(a)と交差(b)

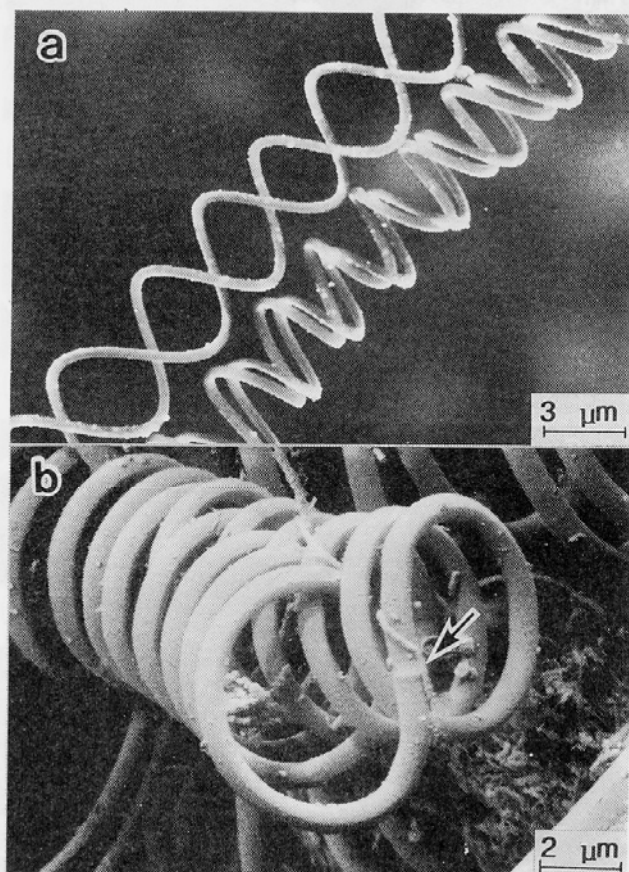


図8 コイル状カーボンファイバーのらせん構造(a)と先端部分(b)。矢印はニッケル触媒の存在を示す

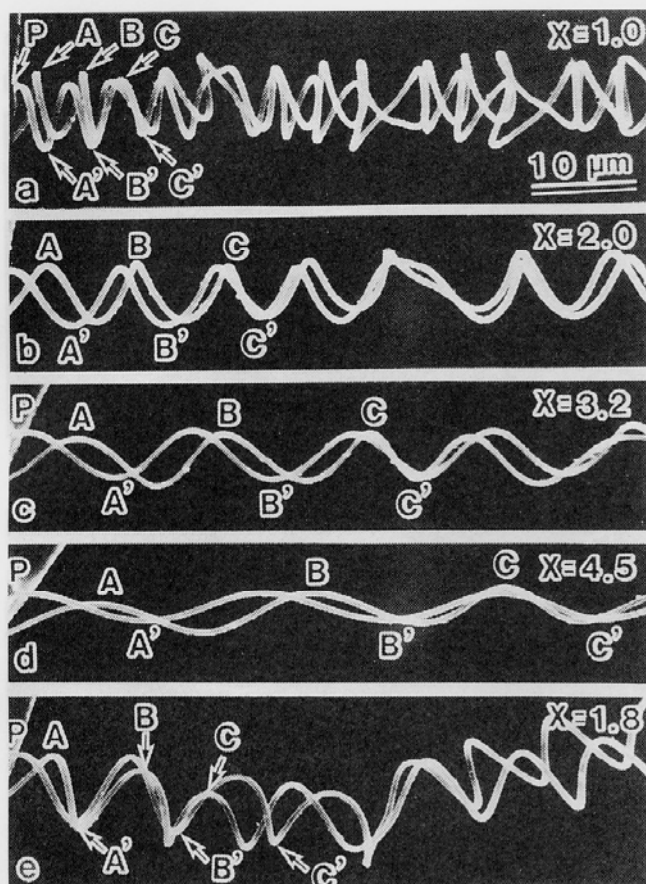


図9 コイル状カーボンファイバーのスプリング特性 (a)は伸ばす前の、また、(b)~(d)はある倍率(X)まで伸ばした時の状態を示す。(e)は(d)でX=4.5倍まで伸ばした後、完全に力をゆるめた時の状態を示す

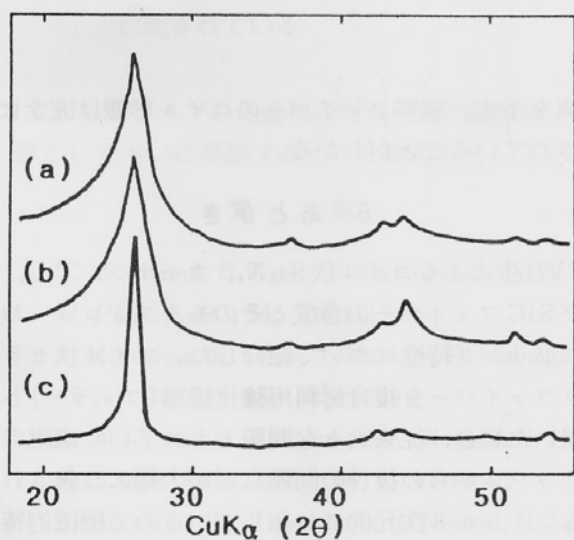


図10 X線回折図 (a): 700℃で得られたコイル状カーボンファイバー, (b): (a)をAr中, 2000℃, 1時間熱処理したもの, (c): 2800℃で熱処理したもの

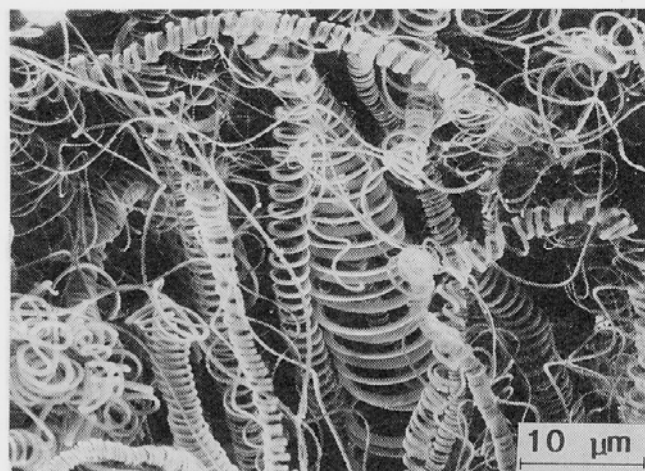


図11 コイル状グラファイトファイバー。700℃で得られた非晶質のコイル状カーボンファイバーをAr中, 2800℃で1時間加熱処理して得られたもの

3 コイル状グラファイトファイバー

800℃以下で得られるコイル状カーボンファイバーは、非晶質または非常に乱れたグラファイト構造をしている。このファイバーをアルゴン中2000℃および2800℃で1時間熱処理した試料のX線回折図を図10に示す。2000℃の熱処理ではグラファイト化は不十分であるが、2800℃ではいちじるしくグラファイト化が進行することがわかる。図11に700℃で得られたコイル状カーボンファイバーを2800℃でグラファイト化した後のコイル形態を示す。もとのファイバーのコイル形態は完全に保持されており、コイルのより戻しは観察されなかった。ただしグラファイト化により多少脆くなる傾向が観察された。

4 コイル状炭化チタンファイバー

カーボンファイバーを高温複合材料の強化繊維として用いる場合、マトリックスとの密着性や反応性が問題となるので、表面処理(チタナイジング、シリコナイジングなど)が検討されている。コイル状カーボンファイバーに表面処理を行った場合、コイル形態が保たれるかどうかは重要な問題である。そこでまず、コイル状カーボンファイバーを $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ 混合ガス中1200℃で2時間処理し、その表面をチタナイジング(TiC化)した。得られたファイバーの外観と断面を図12に示す。元のファイバーのコイル形態は、その表面をTiC化しても完全に保持されている。処理時間を5時間とするとファイバーの芯まで完全にTiC化されるが、この場合でも図13からわかるようにコイル形態は完全に

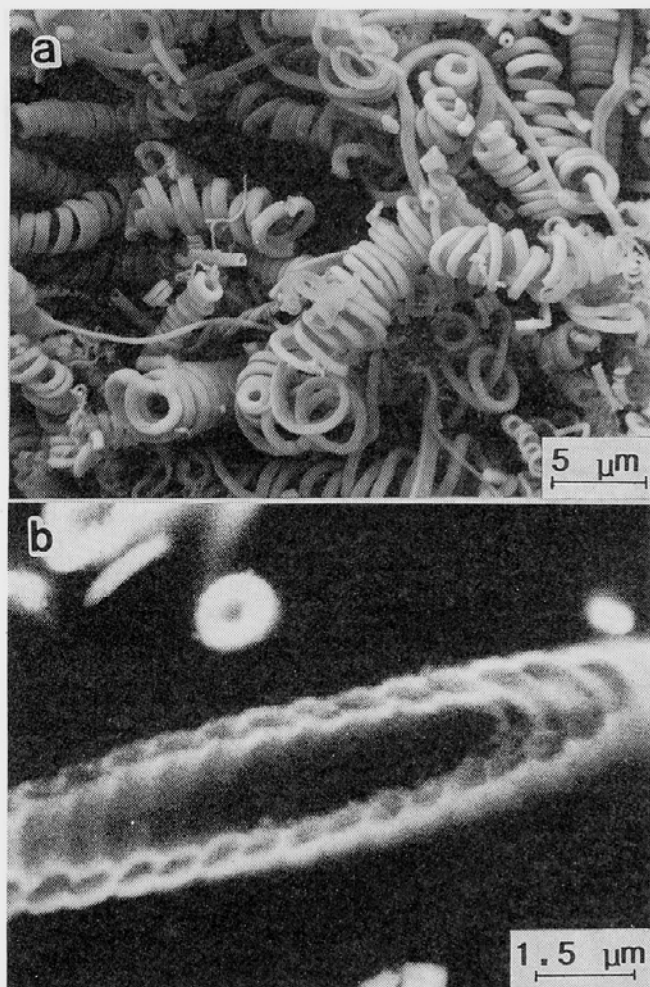


図12 コイル状炭化チタンファイバーの外観(a)と断面(b)(その1)。700℃で得られた非晶質のコイル状カーボンファイバーを $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ 中、1200℃、2時間チタナイジングして得られたもの。ファイバーの表面のみTiC化されている

保持されている。すなわち、コイル状カーボンファイバーを原料とし、これをチタナイジングすることにより容易にコイル状炭化チタンファイバーが得られることがわかる。

5 コイル状炭化ケイ素ファイバー

コイル状炭化ケイ素ファイバーの成長は、Addamiano⁵⁾およびKangら⁶⁾により報告されている。しかしその成長は非常に気紛れであり再現性も悪い。著者等はコイル状炭化チタンファイバーの場合と同様に、コイル状カーボンファイバーを高温でシリコナイジングすることにより、芯まで完全にSiC化されたコイル状SiCファイバーが合成できる事を見出した⁷⁾。図13に、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ 中、1300℃、5時間シリコナイジングして得たコイル状SiCファイバーの外観と断面

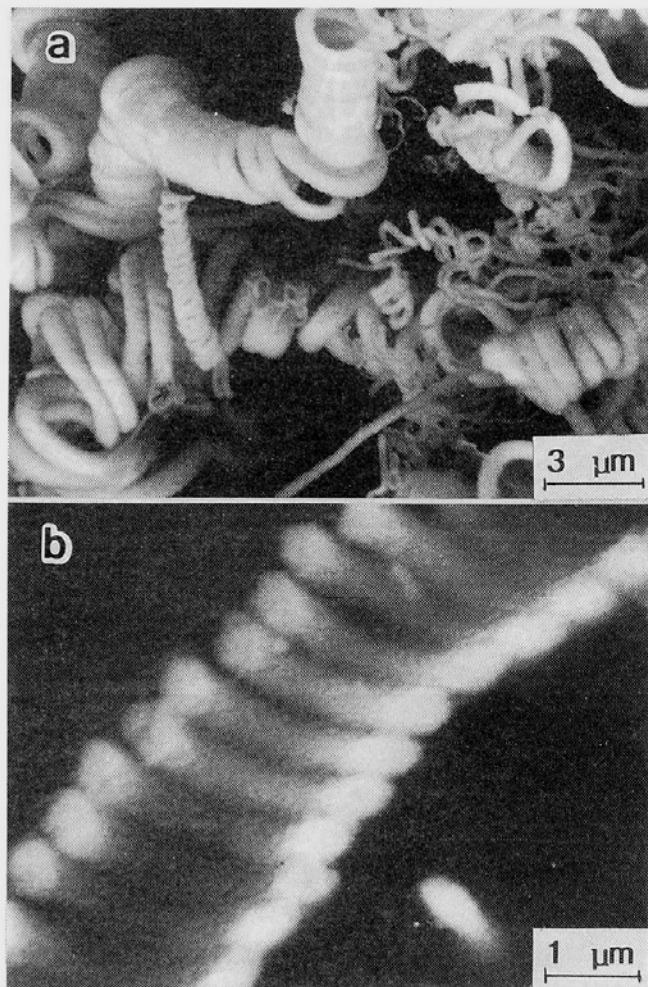


図13 コイル状炭化チタンファイバーの外観(a)と断面(b)(その2)。チタナイジング温度:1200℃、時間:5時間。ファイバーの芯まで完全にTiC化されている

写真を示す。原料ファイバーのコイル形態は完全に保持されていることがわかる。

6 あとがき

CVD法によるコイル状 Si_3N_4 、カーボン、TiC、およびSiCファイバーの合成とそのモルフォロジーおよびスプリング特性について紹介した。コイル状セラミックファイバーを複合材料用強化繊維(フィラー)として用いた場合、従来大きな問題とされていた繊維のマトリックスからの抜けの問題などが大幅に改善されしかもコイルが3次元的に分布しているので機械的特性の異方性もなくなるなど多くのすぐれた特性が期待される。コイル状ファイバーの合成に関する研究は緒についたばかりである。今後研究の進展にともない、さらに新しいコイル状ファイバーが開発され、一連のま

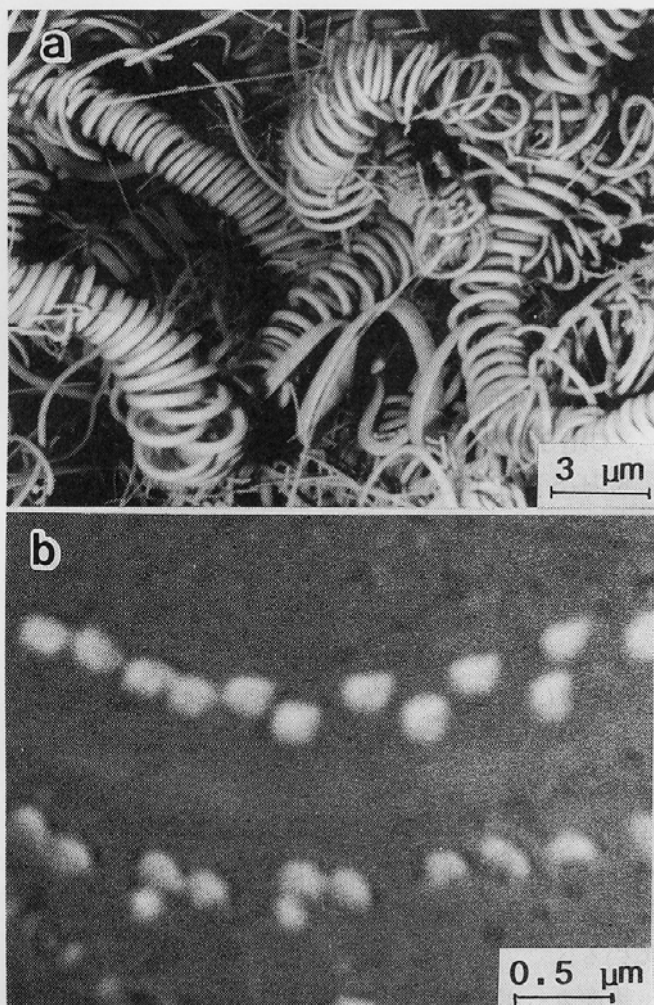


図14 コイル状炭化ケイ素ファイバーの外観(a)と断面(b)。700℃で得られたコイル状カーボンファイバーを、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ 中、1400℃、2時間加熱処理して得たもの。ファイバーの芯まで完全にSiC化されている

まったく新しいタイプの先進複合材料用強化繊維(フィラー)群として大いに発展することを期待している。

文 献

- 1) S. Motojima, S. Ueno, T. Hattori, K. Goto, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1001(1989).
- 2) S. Motojima, S. Ueno, T. Hattori, H. Iwanaga, *J. Cryst. Growth*, **96**, 383(1989).
- 3) S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, H. Iwanaga, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 321(1990).
- 4) S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, H. Iwanaga, *Proc. 11th Int. Conf. CVD*(1990, Seattle), 投稿中
- 5) A. Addamiano, *J. Cryst. Growth*, **58**, 617(1982).

- 6) T-K. Kang, S-D. Park, C-K. Rhee, H-H. Kuk, *Proc. 6th Japan-Korea Ceramic Seminar* (1989, Kobe), p. 249.
- 7) E. Schonheree, E. Winckler, *J. Cryst. Growth*, **32**, 117(1976).
- 8) A. Addamiano, *Nature*, **179**, 493(1957).
- 9) A. Addamiano, *J. Cryst. Growth*, **11**, 351(1971).
- 10) K. Bärner, H. Berg, *J. Cryst. Growth*, **46**, 763(1979).
- 11) K. Kishi, *J. Cryst. Growth*, **45**, 517(1978).
- 12) J. M. Garcina-Ruiz, J. L. Amoros, *J. Cryst. Growth*, **55**, 379(1981).
- 13) W. R. Davis, R. J. Slawson, G. R. Rigby, *Nature*, **171**, 756(1953).
- 14) W. R. Davis, R. J. Slawson and G. R. Rigby, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **56**, 67(1957).
- 15) R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, *J. Catal.*, **26**, 51(1972).
- 16) L. S. Lobo, D. L. Trimm, *J. Catal.*, **29**, 15(1973).
- 17) R. T. K. Baker, R. J. Waite, *J. Catal.*, **37**, 101(1975).
- 18) M. Hillert, N. Lange, *Z. Krist.*, **111**, 24(1958).
- 19) J. Caluska, M. H. Back, *Carbon*, **22**, 141(1984).
- 20) T. Koyama, M. Endo, Y. Onuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 445(1972).
- 21) M. Endo, M. Shibata, T. Momose, M. Shiraishi, *17th Carbon Conf.*, (1985).

筆者紹介

元島 栖二 岐阜大学工学部応用化学科助教授 工学博士

昭和42年名古屋工業大学大学院(修士課程)修了, 東亜合成化学工業(株)研究所を経て, 昭和46年岐阜大学工学部助手, 57年助教授, 現在に至る。

連絡先 〒501-11 岐阜市柳戸1-1 (勤務先)

岩永 浩 長崎大学教養部教授

連絡先 〒852 長崎市文教町 (勤務先)

川口 雅之 セントラル硝子(株)宇部研究所

連絡先 〒755 宇部市沖宇部5253 (勤務先)

(1990.5.1 受付)